

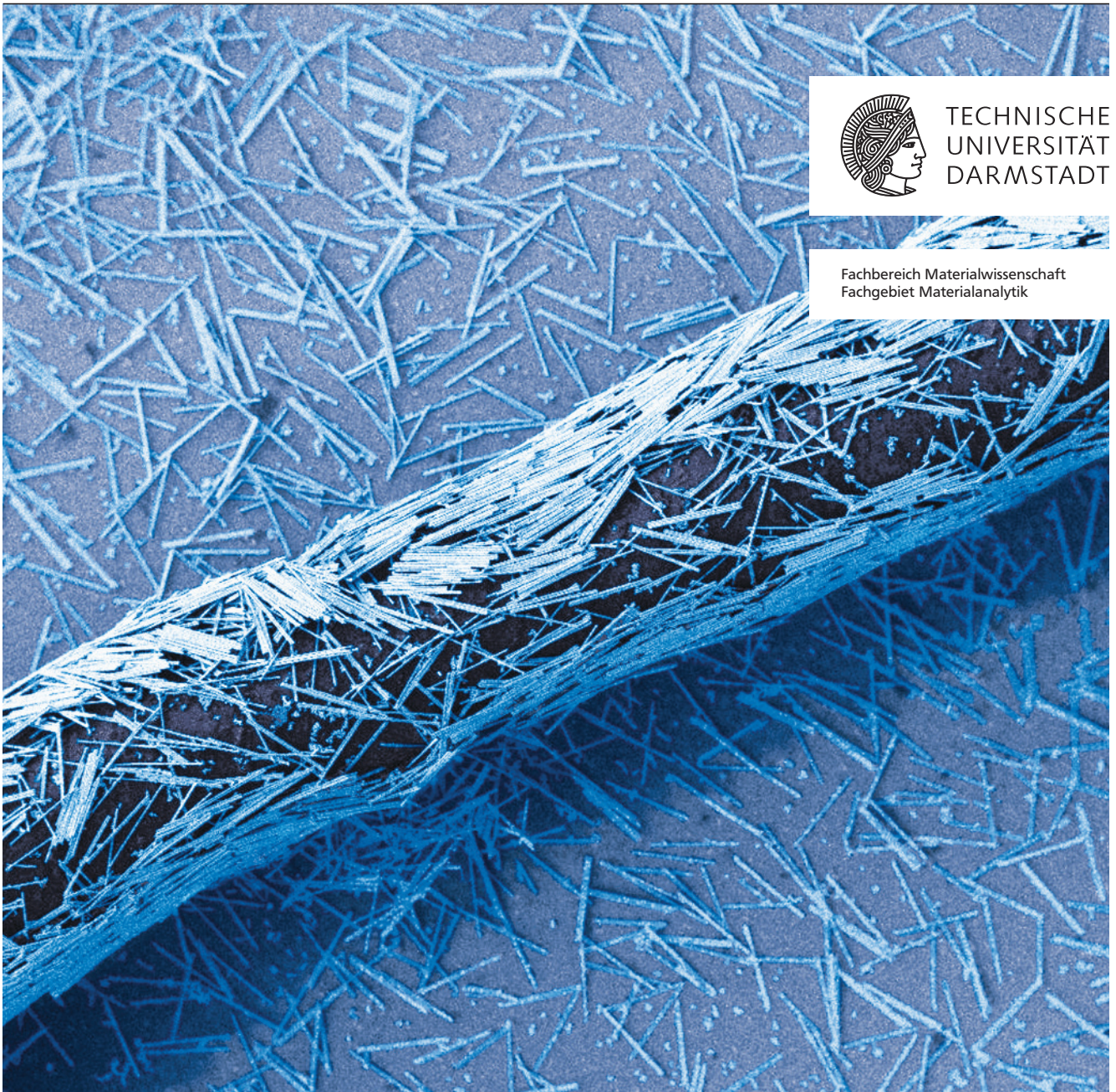
Stromlose Synthese metallischer Nanoröhren in ionenspurgelätzten Polymertemplaten

Electroless Synthesis of Metal Nanotubes in Ion Track Etched Polymer Templates

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Dipl. Chem. Falk Münch aus Stuttgart

Februar 2013 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Materialwissenschaft
Fachgebiet Materialanalytik

Stromlose Synthese metallischer Nanoröhren in ionenspurgeätzten Polymertemplaten
Electroless Synthesis of Metal Nanotubes in Ion Track Etched Polymer Templates

Genehmigte Dissertation von Dipl. Chem. Falk Münch aus Stuttgart

1. Gutachten: Prof. Dr. W. Ensinger

2. Gutachten: Prof. Dr. C. Roth

Tag der Einreichung: 22.02.2013

Tag der Prüfung: 28.03.2013

Darmstadt — D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 22.02.2013

(Falk Münch)

Poets say science takes away from the beauty of the stars - mere globs of gas atoms. Nothing is “mere“. I too can see the stars on a desert night, and feel them. But do I see less or more? The vastness of the heavens stretches my imagination - stuck on this carousel, my little eye can catch one-million-year-old light. [...] Or see them with the greater eye of Palomar, rushing all apart from some common starting point when they were perhaps all together. What is the pattern, or the meaning, or the why? It does not do harm the mystery to know a little about it. For far more marvelous is the truth than any artists of the past imagined!

Richard P. Feynman

**Gewidmet meiner Familie. Allen voran dem erfolgreichsten Experiment meiner Promotion:
Meinem Sohn.**

Vorwort

Wie bin ich zu dieser Arbeit gekommen? Eigentlich habe ich Nanotechnologie aufgrund der unzähligen, euphorisch vorgetragenen Heilsversprechen und der Überstrapazierung des Begriffs im öffentlichen Leben immer ein wenig belächelt.

Der Weltraumlift aus Unmengen von Kohlenstoff-Nanoröhren - allesamt natürlich lang, wohlgeordnet, fehlerfrei verarbeitet sowie vor Weltraumschrott und Alterungsschäden geschützt - wird wohl auf sich warten lassen. Immerhin in Computerspielen stiftet dieses Weltwunder des Nanozeitalters Fortschritt. Und nachdem Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhren sich trotz Intensivstbeforschung hartnäckig geweigert haben, die in sie gesteckten Erwartungen zu erfüllen - vielleicht wird ja jetzt das Graphen die Welt retten.

Aber wer braucht denn in der Blutbahn zirkulierende, intelligente Nanobots und Aufzüge ins All? Die Nanotechnologie hat ja schon längst in unseren banalsten Alltag Einzug gehalten. Mitterweile sind Schuhpflegemittel ohne Nanotech-Werbeslogans gefühlt in der Minderheit, und Kosmetika werben mit dem Einsatz von Gold-Nanopartikeln. Die armen kleinen Dinger sollen Falten glätten und die Haut harmonisieren, Haare wachsen oder zumindest langsamer ausfallen lassen. Nebenbei wird natürlich der Energiehaushalt aufgepeppt, der Mensch schwingt irgendwie in den kristallinen Energiebändern mit, die morphogenetischen Felder freuen sich und alles wird besser. So wird z.B. behauptet, dass kolloidales Gold über elektrische und magnetische Wechselwirkungen ausgleichend auf „gestörte“ elektrische Potentiale des Körpers einwirkt. Vor allem entlang der Wirbelsäule, was dann zu innerer Balance und körperlichem und geistigem Wohlbefinden führen soll. Aha.

Man muss ja nicht einmal esoterisch werden. Als ob „Nano“ überhaupt ein klar abgrenzbares Gebiet wäre - das arme kurze Wort steht ja eigentlich nur für eine Größenordnung. Besonders mickriger Feinstaub, Ruß (und daraus hergestellte Autoreifen), sehr gut aufgeschlagene Majonnaise - wer mag, kann das alles gerne als nanoskopisch bezeichnen. Biologische Oberflächen sind schon seit Urzeiten mikro- und nanostrukturiert. Und auch von Menschen gefertigte Nanomaterialien sind keinesfalls neu (man denke z.B. an mittelalterliches Goldrubinglas). Aber begriffliche Simplifizierungen, Technikgläubigkeit, übersteigerte Erwartungen und Konsumismus gehören zu unserer modernen Gesellschaft eben dazu. Auch wenn ich gerne auf so manche szientistische Anmaßung verzichten würde - das unvollendete Projekt der Moderne hat doch so viel mehr zu bieten!

Auch wenn vielfach mehr Gelassenheit und eine konstruktiv-kritische Auseinandersetzung angebracht erscheint, muss festgehalten werden: Die technischen Möglichkeiten des Menschen, Materie auf kleinstem Raum zielgerichtet zu strukturieren und detailliert zu analysieren, haben in der jüngsten Zeit enorm zugenommen. Zusammen mit dem drastischen Einfluss der Nanostruktur auf die Eigenschaften von Materialien - man denke an das Aufbrechen der Energiekontinuen in Quantenpunkten oder an den überraschenden Magnetismus von Gold-Nanopartikeln - ergeben sich daraus spannende Forschungsfelder und tiefgreifende Innovationspotentiale. Nanotechnologie ist eine interdisziplinäre Angelegenheit, in der die Chemie als Wissenschaft der Materie und als Meisterin des atomaren Auf-, Ab- und Umbaus eine zentrale Rolle einnimmt. Hier wird viel in molekularen Dimensionen gedacht, und Umsetzungen erfolgen oftmals mit atomarer Präzision. Wo vor allem die biologische Chemie atemberaubende Fähigkeiten in der Erstellung hochkomplexer Verbindungen aufzeigt (auch Enzyme können als Nanomaschinen aufgefasst werden), sieht sich die Chemie der anorganischen Materialien vergleichsweise häufig mit unklaren Reaktionsmechanismen und wenig definierten Produkten konfrontiert. Viele nanotechnologische Herstellungsprozesse weisen ähnliche Schwierigkeiten auf. Und selbst nachdem man die gewollten Strukturen erhalten hat, stellt sich die Frage: Wie manipuliert, verbindet, modifiziert und ordnet man die Kleinstmaterialien an, um zu funktionsfähigen Arrangements zu gelangen? Wo aber Probleme bestehen, kann man an deren Lösung arbeiten.

In dieser materialchemischen Perspektive habe ich ein wunderbares Promotionsthema gefunden und bin so doch ein Nanotechnolont geworden. Es ist hochgradig befriedigend, diese wissenschaftliche Revolution zu begleiten und vielleicht sogar ein kleines Stück voranzubringen und mitzugestalten. Auch wenn die dabei zu tätige Arbeit endlos erscheint: Entmutigung ist nicht angesagt. Schließlich hatte die Evolution für ihre Geniestreiche einige Milliarden Jahre Zeit. Und genauso wie eine jede Promotion hat sie ihre Erfolge nur durch unermüdliches Probieren (und Scheitern) errungen.

Falk Münch

Februar 2013, Darmstadt

PS: Wen es übrigens interessiert: Für das Titelbild habe ich eines meiner Haare geopfert und mit einer Cu-Pt-Nanoröhrensuspension übergossen. Damit man nicht immer nur auf langweilige Schemazeichnungen angewiesen ist, um die Größenunterschiede zwischen Nano- und Makrowelt zu illustrieren. Man beachte, dass die Röhren mit einem Durchmesser von etwa 500 nm zu den größeren in dieser Arbeit gezeigten Exemplaren gehören.



Danksagung

Das hier wird ein größeres Stück Arbeit, denn eine ganze Menge hat zu diesem umfangreichen Machwerk beigetragen. Am besten fange ich mit dem wissenschaftlichen Teil an.

Zu allererst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger, der mir mit dem Thema dieser Arbeit eine sehr interessante Aufgabenstellung geben hat, die mit vielen offenen Fragen und Herausforderungen im spannenden Feld der chemischen Materialsynthese aufwartete. Seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft haben mir bei der Realisierung genauso geholfen wie die umfangreichen Freiräume, die ich in der Organisation und Gestaltung der Experimente zugesprochen bekam. Besonders danken möchte ich auch Prof. Dr. Christina Roth für die Erstellung des Zweitgutachtens. Die Arbeit ist deswegen ein bisschen länglich geworden, um ihre angeblich an Zauberei grenzenden Schnellesefähigkeiten zu überprüfen. [Nachtrag: Sie kann es wirklich]

Von unschätzbarem Wert waren die zahlreichen Beiträge zur Charakterisierung der Flut an Nanomaterialien, die das Labor 272 im Lauf der Zeit verlassen haben. Ein herzliches Dankeschön an alle, die mich hier unterstützt haben. Voran ist Ulrike Kunz zu nennen, deren unermüdliches Engagement in der Probenvorbereitung und TEM-Messung durch die gesamte Arbeit hinweg wesentliche analytische Resultate geliefert hat. Weiterhin haben mir Dr. Mehtap Özaslan sowie Brunhilde Thybusch und Benedikt Peter in der elektronenmikroskopischen Probencharakterisierung geholfen. In der Pulverdiffraktometrie hat mir Dr. Joachim Brötz (bei den Rh-Nanostrukturen unterstützt durch Jean-Christoph Jaud) regelmäßig gute Dienste geleistet. Ingrid Svoboda bin ich für die Messung und Strukturaufklärung der aus den Abscheidungsbadern gewonnenen Einkristalle sehr verbunden. Kompetent und mit viel Freude an der Sache hat sie damit die Aufklärung wichtiger mechanistischer Fragestellungen ermöglicht. Anne Fuchs und Eric Mankel haben mich im Verlauf der XPS-Messungen von einem nahezu völlig Unwissenden zu einem immer noch sehr unwissenden, aber positiv überraschten Anhänger dieser Methode bekehrt. Nach Ausmerzungen einiger Präparationsprobleme und fundierter Sezierungen der Resultate haben wir sogar mehr Informationen erhalten, als ich ursprünglich beabsichtigt hatte. Tim Seidl danke ich für die FTIR- und Aldin Radetina für die AFM-Messungen, die die Untersuchungen zur Quellaktivierung schön komplementiert haben. Anerkennung gebührt auch dem gesamten Team der Erneuerbaren Energien - hervorgehoben Sebastian Kaserer und Prof. Dr. Christina Roth - das mich bei den vielen elektrochemischen Messungen sowie deren Konzeption und Interpretation mit Material und Fachkenntnis unterstützt hat. Schließlich möchte ich Dr. Zhirong Zhao-Karger einen herzlichen Dank für die freundliche Art aussprechen, mit der sie meinem hektisch vorgetragenen Wunsch nach einer zügigen BET-Charakterisierung meiner Rh-Nanostrukturen nachgekommen ist. Die auf den Punkt vorliegenden Ergebnisse haben mir die Erfüllung der Deadline der Manuskriptrevision möglich gemacht und uns eine schöne Publikation gesichert.

Ich stehe auch in der Schuld weiterer Kooperationspartner. Den Leitern der Materialforschung an der GSI (Prof. Dr. Reinhard Neumann, Prof. Dr. Christina Trautmann) danke ich außerordentlich für die Unterstützung bei der Templatsynthese (ebenfalls zu nennen sind hier Dr. Markus Rauber und Martin Hottes) und die Möglichkeit zur umfangreichen Nutzung der arbeitsgruppeninternen Analytik (REM, UV-Vis, IR). Prof. Stipan Katusic (Evonik Industries AG) und Dr. Uwe Krichbaum (Schütz Dental GmbH) sei für die angenehme Zusammenarbeit und die kostenlosen Proben gedankt (magnetische Nanopartikel sowie deren Charakterisierung respektive Au-Abscheidungsauflösung). An diese Stelle gehört ebenfalls die wunderbar übermotiviertere Gruppe von Prof. Dr. Nora Prochnow, die uns Zugang zu medizinischen Ressourcen gewährt. Ich freue mich sehr auf die Weiterführung aller begonnenen Projekte.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch meinen Vertiefungs-, Bachelor- und DiplomstudentInnen, denen ich stellenweise großen experimentellen Fleiß und viel Dokumentationsarbeit abverlangt habe. Dies sind Ailine Trometer (stromlose Rh-Abscheidung), Katharina Kupka (Kinetik der Cu-Abscheidung, Komposit-Nanoröhren), Stefan Vogel (Austauschreaktionen an Ag-Nanoröhren), Sven Milla (Ni-Nanoröhren, 3D-Nanoröhren-Netzwerke) und Sebastian Bohn (Quellaktivierung, stromlose Beschichtung magnetisch recycelbarer Partikel, Austauschreaktionen an Ag-Nanoröhren, Ni-Abscheidung auf Gasdiffusionslagen). Ihre Mühen haben sich nach meinem Dafürhalten gelohnt, die erhaltenen Ergebnisse konnten stellenweise als Grundlage für weitergehende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit genutzt werden und haben den Anstoß für einige Publikationen gegeben. Ich hoffe, dass alle besagten Damen und Herren aus der gemeinsamen Forschung neben der Basiskompetenz Frustrationstoleranz auch Freude, Nutzen und Wissen gezogen haben.

Nicht vergessen werden dürfen die vielen Kollegen, die mir bei der Erstellung und Diskussion der Manuskripte mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Neben den bereits obenstehend erwähnten zahlreichen Helfern, von denen ich Prof. Dr. Wolfgang Ensinger und Dr. Mehtap Özaslan für ihre detailfreudigen Korrektüreinsätze noch einmal besonders hervorheben möchte, sind dies Dr. Stefan Lauterbach, Dr. Markus Rauber, Cornelia Neetzel, Christian Stegmann und Dr. Maria Eugenia Toimil-Molares.

Auch wenn ihr Wirken teilweise schon ein gutes Stück zurückliegt und vermutlich erschreckend viel des Gelernten bereits wieder vergessen ist, habe ich meinen universitären Lehrmeistern zu danken. Ich erinnere mich noch gut an die hochgradig motivierende Einstiegsvorlesung von Herrn Prof. Rieger, an das erhellende Analytikpraktikum unter der Ägide von Herrn Dr. Reuter, an die hervorragende Aufarbeitung der Bindungs- und Koordinationschemie durch Frau Prof.

Dehnen, an den kleinen Kreis der letzten Verteidiger der Marburger Kernchemie unter Herrn Prof. Jungclas oder an die einzigartige Diplomprüfung bei Herrn Prof. Wendorff, die mit dem Wärmetod des Universums zu den wirklich großen thermodynamischen Fragen vorgedrungen ist. Diese Damen und Herren Professoren und Assistenten und viele mehr aus Ulmer und Marburger Tagen haben mit ihrer Ausbildungsleistung beigetragen, das Fundament für diese Arbeit zu legen. Ihnen sei für die unschätzbar wertvollen Funken an Begeisterung und Erkenntnis gedankt, die sie in mir entfacht haben.

Für wissenschaftliche wie alltägliche Diskussionen sowie kulinarische, alkoholische, cineastische und sonstige Amusements danke ich allen Mitgliedern und Exmitgliedern der Materialanalytik und der Materialforschung. Das diesbezügliche Lob für Herrn Seidl schränke ich ein, da er mir zu oft Morgende mit unerträglichen Kopfschmerzen versüßt hat.

Meinen Eltern bin ich für ihre in jeder Hinsicht uneingeschränkte Unterstützung unendlich dankbar. Einen herzlichen Dank auch an die anderen Familienmitglieder für ihre vielseitigen Beiträge und die schöne, gemeinsam verbrachte Zeit. Meinem kleinen Sohn danke ich für sein fröhliches Gemüt und meiner Frau für ihren unermüdlichen Einsatz sowohl bezüglich der Betreuung des Nachwuchses als auch ihres Gatten. Ohne ihre liebenswerten, freundlichen und verspielten Art, ihre Kreativität und Wärme hätte dieser Arbeit Entscheidendes gefehlt. Diese neue, eigene Familie ist die schönste Entdeckung, die mir im Lauf meiner Promotion zuteilgeworden ist. Ebenfalls dankbar bin ich Anne für ihre künstlerische Beratung bei der Erstellung diverser Abbildungen, für das Korrekturlesen des Manuskripts und nicht zuletzt für das tapfere Ertragen meiner oftmals ausgearteten Nanoröhren-Monologe.

Seine sehr zahlreichen Dienste haben auch ihm einen Platz in der "Hall of Fame" gesichert. Sogar im Urlaub und zu später Stunde abrufbereit und auch vor Netzteilen nicht zurückschreckend, die Funken sprühen und Kondensatorteile verschießen, hat LaTeX Man alias Urs Glaubitt sichergestellt, dass mir im Endspurt die Technik nicht noch einen Strich durch die Rechnung macht. Seiner Gattin danke ich für ihre Geduld. Ich musste ihren Ehemann häufiger als geplant ausleihen.

Schlussendlich seien noch ein paar Dinge gewürdigt. Zum Beispiel hat die Substitution von Tiefkühlpizza durch überbackenen Ketchup-Käse-Toast wichtige Minuten täglicher Kochzeit gespart, die sinnvoll in Computerspiele investiert werden konnten. Zum unentbehrlichen Beitrag von Jasmin Tee und Milchkaffee zum Schreiben überlanger Dokumente habe ich in meiner Diplomarbeit schon alles gesagt. Meiner Musikdatenbank danke ich für ihre treuen Dienste während nicht enden wollender Routineaufgaben. Ohne VNV Nation, In Flames, Armin van Buuren, The Prodigy, Rammstein, Enter Shikari, Northborne, Vibe Tribe, Hybrid, Muse, Sparta, Dredg, KiloWatts & Vanek, Eluveitie und wie sie alle heißen wären die zahllosen Partikelvermessungen, Skalenbalkenanpassungen, Kontrastangleichungen, Maskenerstellungen und Literaturdateneinträge wohl sehr zu Lasten meiner geistigen Gesundheit gegangen. Auch so habe ich von Nanoröhren geträumt, bleibende Schäden sind wohl bei einer Promotion nicht zu vermeiden.

Publikationen

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger im Fachgebiet Materialanalytik des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt in Zusammenarbeit mit der Abteilung Materialforschung am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung in der Zeit von Januar 2009 bis Juli 2012 durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Dissertation sind folgende Publikationen hervorgegangen:

Wissenschaftliche Artikel

[4-\(Dimethylamino\)pyridine as a Powerful Auxiliary Reagent in the Electroless Synthesis of Gold Nanotubes](#)

F. Muench*, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger
Langmuir 27 (2011), 430-435

[Electroless synthesis of platinum and platinum-ruthenium nanotubes and their application in methanol oxidation](#)

F. Muench*, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth, W. Ensinger
Journal of Materials Chemistry 21 (2011), 6286-6291

[Ligand-optimized electroless synthesis of silver nanotubes and their activity in the reduction of 4-nitrophenol](#)

F. Muench*, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe, W. Ensinger
Nanotechnology 22 (2011), 415602

[Multiple activation of ion track etched polycarbonate for the electroless synthesis of metal nanotubes](#)

F. Muench*, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe, W. Ensinger
Applied Physics A: Materials Science & Processing 105 (2011), 847-854

[Copper Nanowires, Nanotubes, and Hierarchical Nanopatterns: One-Dimensional Architectures using Ion Track Etched Templates](#)

C. Neetzel*, F. Muench, A. Schachtsiek, W. Ensinger
Transactions of the Material Research Society of Japan 37 (2012), 213-218

[Impact of specifically adsorbing anions on the electroless growth of gold nanotubes](#)

F. Muench*, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger
Journal of Nanomaterials 2012 (2012), 104748

[Fabrication of porous rhodium nanotube catalysts by electroless plating](#)

F. Muench*, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth, W. Ensinger
Journal of Materials Chemistry 22 (2012), 12784-12791

[Electroless Synthesis of Nanostructured Nickel and Nickel-Boron Tubes and their Performance as Unsupported Ethanol Electrooxidation Catalysts](#)

F. Muench*, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, C. Roth, W. Ensinger
Journal of Power Sources 222 (2013), 243-252

[Synthesis of nanoparticle / ligand composite thin films by sequential ligand self assembly and surface complex reduction](#)

F. Muench*, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger
Journal of Colloid and Interface Science 389 (2013), 23-30

[Deposition of Nanofilms inside a Polymer Template: Formation of Metal Nanotubes](#)

F. Muench*, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012), 578-584

Buchkapitel

[Biomimetic Nanopores with Amphoteric Amino Acid Groups. Effects of a pH Gradient on the Ionic Conductance and Selectivity](#)

A. Alcaraz, M. Ali, W. Ensinger, S. Mafe, F. Münch, S. Nasir, P. Ramirez

Nanopores for Bioanalytical Applications: Proceedings of the International Conference, Royal Society of Chemistry, 2012

Konferenzbeiträge

[Strategies in the electroless synthesis of metal nanotubes](#)

F. Muench

Vortrag, gehalten beim "Wissenschaftlichen Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie" in Hirschegg (Kleinwalsertal, Österreich, 2009)

[Arrays of metallic nanowires and nanotubes in chemical microreactors with high efficiency](#)

W. Ensinger, M. Rauber, F. Muench

Extended Abstract, p. 62.1 - 5, in: S. T. Etemad (Ed.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications, International ASET Inc. (Ottawa, Kanada, 2011)*

[Silver Nanotubes as Sacrificial Templates for the Fabrication of Unsupported Catalysts](#)

F. Muench, S. Bohn, M. Oezaslan, S. Kaserer, C. Roth, P. Strasser, W. Ensinger

Poster, vorgestellt auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe für Angewandte Elektrochemie "Electrochemistry 2012" (München, Deutschland, 2012)

[Nanomaterialien in der Knochenphysiologie](#)

M. Dietz, F. Münch, W. Ensinger, I. Schmitz, A. Rashad, A. Schöbel, W. Schliebs, R. Erdmann, J. Jackowski, P. Maurer, N. Prochnow

Vortrag, DGMKG-Jahreskongress 2013

Patente

[Hochkontrollierte nasschemische Synthese nanopartikulärer Pd-Filme](#)

F. Muench, W. Ensinger

Durch die TU Darmstadt in Anspruch genommene Erfindungsmeldung, Patent in Anfertigung

Offene Arbeiten

[Swelling-Induced Diffusion of Reducing Agents into Polymers for Subsequent Nanoparticle Deposition: A Novel Activation Procedure for Electroless Plating](#)

F. Muench*, S. Bohn, M. Rauber, T. Seidl, A. Radetinac, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, M. E. Toimil-Molares, W. Ensinger
Fertiggestelltes Manuskript zur Einreichung bei *Applied Physics A*

[Electroless Pd Plating with Controlled Nucleation Selectivity for the Synthesis of Complex Shaped Nanomaterials](#)

F. Muench et al.

In Anfertigung befindliches Manuskript

[Direct Electroless Deposition of Cu-Pt Thin Films and Derived Nanomaterials](#)

F. Muench et al.

In Anfertigung befindliches Manuskript

Zusammenfassung

Metallische Nanoröhren stellen eine intensiv beforschte und vielseitig einsetzbare Klasse quasi-eindimensionaler Nanomaterialien mit oftmals ausgezeichneten funktionellen Eigenschaften dar. Hochflexible synthetische Zugänge wie die stromlose Metallisierung ionenspurgeätzter Polymere, die zur Erzeugung maßgeschneiderter Nanoröhren genutzt werden können, sind aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit der Eigenschaften von Nanomaterialien von ihrer Struktur und Zusammensetzung hierbei von besonderem Interesse. Mit diesem Prozess können nahezu alle Produktparameter (Röhrenlänge, -durchmesser und -form, Wandstärke, Material) in beachtlichem Umfang und unabhängig voneinander variiert werden, sofern geeignete Abscheidungsreaktionen zur Verfügung stehen. Trotz der beeindruckenden Resultate, die in der autokatalytisch-reduktiven Herstellung metallischer Nanoröhren und deren Anwendung bereits erzielt werden konnten, blieb diese Methode aber einer vergleichsweise begrenzten Zahl an Synthesen verhaftet. Aufbauend auf einer systematischen Problemanalyse wurden daher in dieser Arbeit durch den kombinierten Einsatz optimierter bzw. neu entwickelter stromloser Abscheidungsreaktionen und Templataktivierungen die Möglichkeiten zur Herstellung wohldefinierter, hochaspektiger metallischer Nanoröhren umfassend erweitert.

Bezüglich der Substratvorbereitung stellte sich eine homogene und ausreichend dichte Bedeckung mit aktiven Metallkeimen als erforderlich für ein gleichmäßiges Nanoröhrenwachstum heraus. Es wurden zwei Aktivierungsverfahren vorgestellt, die diesen Kriterien entsprechen. Das erste basiert auf der iterativen Ausdehnung des Standardverfahrens unter Nutzung des Redoxpaars Sn(II)-Ag(I) und erlaubt den kontinuierlichen Aufbau von Dünnschichten aus Ag-Nanopartikeln. Aus diesem Verfahren wurde durch Ergänzung der Nanopartikel-Abscheidung um die Adsorption eines bidentaten Liganden eine dreistufige Schicht-für-Schicht-Synthese zur Herstellung von Komposit-Nanoröhren abgeleitet, die aus dithiol-verknüpften metallischen Nanopartikeln aufgebaut sind. Der zweite Aktivierungsprozess nutzt die Sensibilisierung von Polymertemplaten durch Adsorption des Reduktionsmittels Dimethylaminoboran, um im Aktivierungsschritt durch Kontakt mit Metallsalzlösungen verschiedenartige Nanopartikel auf der Polymeroberfläche zu erzeugen. Die Variation der Reduktionsmittelkonzentration erlaubt die Modifikation der Keimdichte.

Eine geeignete Vorbereitung der Substrate erwies sich als notwendig, aber nicht hinreichend für die erfolgreiche Synthese metallischer Nanoröhren, die zusätzlich spezifische Ansprüche an die Reaktivität der Abscheidungsbedingungen stellt. Erforderlich sind ein ausreichender Massentransport der Reagenzien in die inneren, schwer zugänglichen Templatbereiche, eine hohe Oberflächenselektivität und Gleichmäßigkeit der Metallisierung sowie eine der Produktgeometrie angemessene Größe der abgeschiedenen Nanopartikel. Umgesetzt wurden diese Anforderungen unter Berücksichtigung der spezifischen koordinations- und redoxchemischen Eigenschaften des jeweiligen Metalls durch die Wahl eines Metastabilität sicherstellenden Reduktionsmittels und Liganden, die Anpassung der Reaktandkonzentrationen, der Badtemperatur und des pH-Werts sowie ggf. die Zugabe von Adsorbatbildnern. Das Produktspektrum der erstmalig oder unter deutlich erhöhter synthetischer Kontrolle erhaltenen monometallischen Nanoröhren umfasst die Platingruppenmetalle Rh, Pd und Pt, die Münzmetalle Cu, Ag und Au sowie das Nichteismetall Ni. In den Abscheidungsbedingungen Rh und Pd konnte durch die Reaktionsbedingungen zusätzlich das Nukleationsverhalten gezielt eingestellt werden. Diese für stromlose Abscheidungen ungewöhnliche Reaktivität ermöglicht die nanoskalig homogene Metallisierung nichtaktivierter Substrate. Durch Erweiterung der Nanoröhrensynthesen (simultane bzw. konsekutive stromlose Abscheidung, Spontanabscheidung, Austauschreaktionen) wurden zudem gemischtmetallische Nanoröhren der binären Systeme Pt-Ru, Pt-Cu, Ag-Au, Ag-Pd und Ag-Pt hergestellt.

Anisotrope metallische Nanostrukturen stellen wissenschaftlich interessante und potentiell äußerst leistungsfähige Heterogenkatalysatoren dar. Daher wurden in dieser Arbeit erhaltene Nanoröhren in verschiedenen Reaktionstypen angewandt, in denen sie hohe Aktivitäten zeigten. Als Modellreaktion aus dem Bereich der organischen Synthese wurde die Reduktion von Nitrophenol gewählt, in der templatgeträgerte Pd, Ag, Ag-Au und Au-Nanoröhren sehr erfolgreich als Mikro-Durchflussreaktoren etabliert wurden. Die aus Sicht der Brennstoffzellenforschung interessanten Metallsysteme Ni, Pt und Pt-Ru wurden in der Elektrooxidation von Methanol und Ethanol eingesetzt. Rh-Nanoröhren konnten elektroanalytisch zum effektiven amperometrischen Nachweis von Wasserstoffperoxid genutzt werden.

Mit der direkten Nutzung eingebetteter Nanoröhren-Anordnungen sowie der Elektrodenmodifikation mit Suspensionen templatbefreier Nanoröhren wurde die einfache Handhabung der synthetisierten Strukturen gezeigt. Im Fall der polymergeträgerten Nanoröhren-Membranen fand die Implementation in einen makroskopischen Aufbau dabei unter vollständiger Erhaltung der Ordnung der einzelnen Nanoröhren statt. Dieses Resultat ist angesichts der großen technischen Herausforderungen der Mikro- oder Makrointegration von Nanostrukturen von Bedeutung.

Die enorme morphologische und kompositorische Vielfalt der erhaltenen Produkte sowie deren hervorragende katalytische Eigenschaften demonstrieren eindrucksvoll den nanotechnologischen Nutzen optimierter stromloser Abscheidungsreaktionen. In diesem Zusammenhang eröffnet die synthetische Präzision, die Flexibilität, die einfache Reaktionsführung und die gute Skalierbarkeit der vorgestellten Metallabscheidungen weitreichende Perspektiven jenseits der templatbasierten Herstellung eindimensionaler Nanostrukturen.

Abstract

Metal nanotubes represent a versatile class of virtually one-dimensional nanomaterials which often display excellent functional properties. Accordingly, intensive research is performed on the fabrication and utilization of metal nanotubes, and many experiments have shown their broad applicability. Due to the distinct correlation between the shape and composition of a nanostructure and its properties, highly flexible synthetic approaches such as the electroless metalization of ion track etched polymers are of special interest, as they allow the creation of tailored metal nanotubes. In this process, nearly all product parameters (tube length, diameter and shape, wall thickness, tube material) can be changed both independently and to a stunningly high degree. Despite the significant progress which has been achieved in the electroless fabrication of metal nanotubes as well as in their application, the published work is based on a relatively limited number of deposition protocols. This thesis therefore aims to substantially expand the synthetic repertoire for the fabrication of well-defined, high aspect ratio metal nanotubes. Based on a systematic problem analysis, strategies to overcome synthetic limitations are identified, leading to the development of new and optimized template activation procedures and plating baths.

Regarding the substrate pretreatment, a homogeneous and sufficiently dense coverage with catalytically active metal seeds proved to be essential for the growth of homogeneous nanotubes. Two procedures were proposed which meet these requirements. The first scheme uses an iterative modification of the standard template activation and employs the redox pair Sn(II)-Ag(I) to continuously build up thin films composed of Ag nanoparticles. By complementing the nanoparticle deposition steps with the adsorption of a bidentate ligand, a novel three-step layer-by-layer technique was derived from this activation procedure. Applied to ion track etched polymer templates, the new protocol leads to the formation of composite nanotubes consisting of dithiol-linked metal nanoparticles. The second activation method utilizes polymer templates which are sensitized by the absorption of dimethylaminoborane. When brought into contact with different metal salt solutions, nanoparticles precipitate on the surface of the substrates. By variation of the reducing agent concentration, the seed density can be modified.

A suitable template pretreatment proved to be necessary but not sufficient for the successful electroless synthesis of metal nanotubes, which also requires plating baths with specific reactivity. Namely, an adequate mass transport of the reagents to the inner, poorly accessible template regions, a high surface selectivity of the deposition reaction, homogeneous metalization and metal particles small enough to ensure accurate reproduction of the template shape have to be provided. These criteria were fulfilled by choosing a suitable combination of metal precursor, ligand and reducing agent forming a convenient metastable redox pair, by adjusting the reagent concentrations, the deposition temperature, the solution pH and - where appropriate - the utilization of adsorbate-forming additives. In all cases, the particular coordination chemistry and redox properties of the different metals crucially affected the plating reactions. In summary, nanotubes composed of the platinum group metals Rh, Pd and Pt, the coinage metals Cu, Ag and Au as well as Ni were obtained either for the first time or with significantly enhanced synthetic precision. Furthermore, the deposition baths for Pd and Rh could be modified to permit the metalization of substrates without nanoparticle seeds. Also, bimetallic nanotubes of the compositions Pt-Ru, Pt-Cu, Ag-Au, Ag-Pd and Ag-Pt were obtained by extension of the developed deposition reactions. The applied synthetic approaches include simultaneous and consecutive electroless plating, spontaneous deposition and exchange reactions.

Anisotropic metal nanostructures display scientifically interesting catalytic features, which make them potentially high-performing heterogeneous catalysts. Thus, the metal nanotubes prepared in this thesis were applied in different catalytic reactions, in which they showed high activities. Arrays of template-supported Pd, Ag, Ag-Au and Au nanotubes were established as excellent flow-through microreactors in the reduction of nitrophenol - a model reaction related to organic synthesis. Concerning electrochemical energy conversion, metal systems which are of importance for fuel cell research - Ni, Pt and Pt-Ru - were applied in the oxidation of methanol and ethanol. In the field of sensor technology, Rh nanotubes were used in the efficient amperometric detection of hydrogen peroxide.

By directly applying template-embedded metal nanotube arrays and by the modification of electrodes with suspensions of template-freed nanotubes, a facile handling of the nanostructures was demonstrated. In the case of polymer-supported nanotube membranes, implementation in a macroscopic device was performed without damage of the ordered nanostructure. In the light of the various challenges which are related to the micro- or macro-integration of nanostructures, this is a significant result.

Both the tremendous morphological and compositional variety of the fabricated nanostructures as well as their excellent catalytic properties demonstrate the nanotechnological merit of optimized electroless metal depositions. In this context, the extensive synthetic control, the high flexibility, the facile implementation and the good scalability of the presented electroless plating reactions opens up manifold perspectives apart from the templated fabrication of one-dimensional nanostructures.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	13
------------------------------	-----------

Tabellenverzeichnis	25
----------------------------	-----------

Abkürzungsverzeichnis	27
------------------------------	-----------

1 Einleitung	29
---------------------	-----------

1.1 Metallische Nanoröhren	29
1.2 Die stromlose Metallabscheidung in der Nanotechnologie	29
1.3 Motivation der Arbeit	29

2 Herstellung und Implementierung metallischer Nanoröhren	31
--	-----------

2.1 Nanoröhren als Sonderfall eindimensionaler Nanomaterialien	31
2.2 Synthetische Zugänge	32
2.2.1 Weiche Template	33
2.2.2 Harte Massivtemplate	34
2.2.3 Harte Hohltemplate	37
2.3 Stromfreie Synthese metallischer Nanoröhren in Polymertemplaten	41
2.3.1 Ionenspurätzung von Polymeren	42
2.3.2 Die stromlose Metallabscheidung	44
2.3.3 Mechanistische Aspekte der stromlosen Nanoröhrensynthese	49
2.4 Anwendungsfelder	51
2.4.1 Heterogenkatalyse	51
2.4.2 Sensorik	51
2.4.3 Permelektiver Transport	52
2.4.4 Sonstiges	53

3 Experimentalteil	55
---------------------------	-----------

3.1 Genutzte Chemikalien und Reinigungsschritte	55
3.2 Templatherstellung	56
3.2.1 Schwerionenbestrahlung, Ionenspurätzung	57
3.2.2 Sensibilisierung und Aktivierung der Template	57
3.3 Stromlose Metallabscheidung	58
3.3.1 Herstellung der Abscheidungsbad	60
3.3.2 Synthese und Aufbereitung der metallischen Nanoröhren	60
3.4 Charakterisierungsmethoden	61
3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	61
3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	62
3.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)	62
3.4.4 Cyclovoltammetrie (CV)	62
3.4.5 UV/Vis-Spektroskopie	63
3.4.6 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)	63
3.4.7 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)	63
3.4.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	63
3.4.9 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	63
3.4.10 Brunauer-Emmett-Teller-Gasadsorptionsmessung (BET)	64

4 Ergebnisse zur Templataktivierung	65
--	-----------

4.1 Analyse und Optimierung der Standardaktivierung ionenspurgeätzter Polymertemplate	66
4.1.1 Erhöhung der Keimdichte durch Mehrfachaktivierung	66
4.1.2 Einfluss der Aktivierung auf die Nanoröhrensynthese	70

4.2	Entwicklung einer neuen, auf der Quellung von Polymeren basierenden Aktivierungsprozedur	73
4.2.1	Mechanistische Untersuchungen	74
4.2.2	Einfluss der Aktivierung auf die Nanoröhrensynthese	78
5	Ergebnisse zur Nanoröhrenabscheidung	83
5.1	Gruppe-8-Metalle: Ruthenium	83
5.2	Gruppe-9-Metalle: Rhodium	85
5.2.1	Syntheseentwicklung und Herstellung der Rh-Nanostrukturen	85
5.2.2	Anwendung der Rh-Nanoröhren in der amperometrischen Peroxid-Detektion	91
5.3	Gruppe-10-Metalle: Nickel	95
5.3.1	Entwicklung eines Abscheidungsbad zur Herstellung von Ni-Nanoröhren	95
5.3.2	Herstellung von Ni-B-Nanoröhren	98
5.3.3	Anwendung der Ni- und Ni-B-Nanoröhren in der Ethanoloxidation	100
5.4	Gruppe-10-Metalle: Palladium	105
5.4.1	Syntheseentwicklung und Herstellung von Pd-Nanoröhren	105
5.4.2	Anwendung der Pd-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion	110
5.5	Gruppe-10-Metalle: Platin	113
5.5.1	Syntheseentwicklung und Herstellung von Pt-Nanoröhren	114
5.5.2	Herstellung binärer Pt-Ru-Nanoröhren	119
5.5.3	Anwendung der Pt- und Pt-Ru-Nanoröhren in der Methanoloxidation	122
5.6	Gruppe-11-Metalle: Kupfer	125
5.6.1	Syntheseoptimierung und Herstellung von Cu-Nanostrukturen	125
5.6.2	Herstellung von Cu-Pt-Nanoröhren	128
5.7	Gruppe-11-Metalle: Silber	130
5.7.1	Syntheseoptimierung und Herstellung von Ag-Nanostrukturen	130
5.7.2	Nutzung der Ag-Nanoröhren als Opfertemplate	135
5.7.3	Anwendung der Ag- und Ag-Au-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion	138
5.8	Gruppe-11-Metalle: Gold	141
5.8.1	Stromlose Synthese von Au-Nanoröhren mit Pyridinen	141
5.8.2	Anwendung unter DMAP-Einsatz erhaltener Au-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion	144
5.8.3	Nutzung spezifisch adsorbierender Anionen in der stromlosen Au-Nanoröhrensynthese	146
5.9	Synthese von Komposit-Nanoröhren durch Reduktion von Thiol-Oberflächenkomplexen	150
5.9.1	Herstellung von Komposit-Nanoröhren unter Variation der Metallquelle	153
5.9.2	Herstellung von Komposit-Nanoröhren unter Variation des Liganden	158
5.9.3	Modifikation der Abscheidungsreaktion und Kopplung mit anderen Verfahren	159
6	Zusammenfassung und Ausblick	163
6.1	Zusammenfassung und wissenschaftliche Einordnung der Kernresultate	163
6.1.1	Aktivierung der Template	164
6.1.2	Stromlose Nanoröhrensynthese	164
6.1.3	Gesamtbewertung	165
6.2	Ausblick	166
6.2.1	Weitergehende Untersuchungen zu metallischen Nanoröhren	166
6.2.2	Stromfreie Synthese anderer Nanomaterialien	168
A	Anhang - Kristallstrukturdaten	171
B	Anhang - Lebenslauf	173
	Literaturverzeichnis	175

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema zur Klassifikation von Nanomaterialien.	31
2.2	Hochaufgelöste TEM-Aufnahme einer aus dem Schichtmaterial MoS ₂ aufgebauten anorganischen Nanoröhre. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [MoS ₂ Fullerene-Like Nanoparticles and Nanotubes Using Gas-Phase Reaction with MoCl ₅ , F. L. Deepak, A. Margolin, I. Wiesel, M. Bar-Sadan, R. Popovitz-Biro und R. Tenne, NANO: Brief Reports and Reviews, Vol. 1, No. 2 (2006), 167-180]. Copyright (2006) World Scientific Publishing Company.	32
2.3	Schema zur Nutzung von eindimensionalen Hohl- und Massivtemplaten zur Herstellung metallischer Nanoröhren.	32
2.4	Schematische Modelle zur Ausbildung metallischer Nanoröhren in hexagonal geordneten Micellen in lyotropen Flüssigkristallen. (a,b) Struktur der genutzten Micellen. (c) Nanoröhren-Bildung durch Reduktion von in den hydrophilen Regionen eingelagerten Edelmetallionen. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri und S. Uoyama, Angew. Chem. 116 (2004), 230-234]. Copyright (2004) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	33
2.5	REM-Aufnahmen geordneter, hierarchisch poröser Pt-Membranen, die durch Reduktion einer flüssigkristallinen Lösung in invertierten AAO-Templaten erhalten wurden. (a) Aufsicht auf die Oberfläche. (b) Höher aufgelöstes Bild in Aufsicht auf die Oberfläche. (c) Seitliche Sicht auf die Membran. (d) Bild eines Querschnitts; die hochaufgelöste Einfügung zeigt eine Porenwandung. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [X. Zhang, W. Lu, J. Dai, L. Bourgeois, N. Hao, H. Wang, D. Zhao und P. A. Webley, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010), 10101-10105]. Copyright (2010) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	34
2.6	REM-Aufnahmen von citrattemplatierten Au-Nanoröhren. In der mittleren Vergrößerung sind Verzweigungsstellen markiert. Zur besseren Raumnutzung wurde die Abbildung in Querformat umgewandelt. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [T. Wang, R. Zheng, X. Hu, L. Zhang und S. Dong, J. Phys. Chem. B 110 (2006), 14179-14185]. Copyright (2006) American Chemical Society.	34
2.7	REM-Aufnahmen von Ag-Nanoröhren, die durch Kathodenzerstäubung auf elektrogessponnene Polymerfasern abgeschieden wurden. Die Einfügung in a) zeigt eine Photographie des freistehenden Ag-Nanoröhrenfilms. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [H. He, W. Cai, Y. Lin und Z. Dai, Langmuir 27 (2011), 1551-1555]. Copyright (2010) American Chemical Society.	35
2.8	REM-Aufnahmen von mehrwandigen Nanoröhren mit pentagonalem Querschnitt, erhalten durch Edelmetall-Zementation auf Ag-Nanodrähten. (a) Dreischalige Ag-Au-Nanoröhren. (b) Zweischalige Nanoröhren, deren innere Wände aus Ag-Au und deren äußere Wände aus Ag-Pd bestehen. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [Y. Sun und Y. Xia, Adv. Mater. 16 (2004), 264-268]. Copyright (2004) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	36
2.9	(a) Schema der Herstellung von Au-Ring-Nanoröhren. (b) TEM-Aufnahme der so erhaltenen Strukturen. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [C. Liusman, S. Li, X. Chen, W. Wei, H. Zhang, G. C. Schatz, F. Boey and C. A. Mirkin, ACS Nano 4 (2010), 7676-7682]. Copyright (2010) American Chemical Society.	37
2.10	(a) REM-Aufnahmen von Se-templatierten, trigonalen Pt-Nanoröhren. (b) Korrespondierende TEM-Aufnahme und Elektronenbeugungsbild, das mit nanokristallinem Pt erklärt werden kann. Mit Erlaubnis gekürzt nachgedruckt aus [B. Mayers, X. Jiang, D. Sunderland, B. Cattle und Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 13364-13365]. Copyright (2003) American Chemical Society.	37
2.11	Obere Bildzeile: REM-Aufnahmen von (a) templateingebetteten und (b,c) freigelegten, elektrochemisch abgeschiedenen Co-Nanoröhren. Untere Bildzeile: STEM-Aufnahmen (c) einer extrem dünnwandigen Co-Nanoröhre und (d) eines Co-Nanodraht-Nanoröhren-Übergangs (STEM: scanning transmission electron microscopy). Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [L. Philippe und J. Michler, Small 4 (2008), 904-907]. Copyright (2008) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	38
2.12	Schema zur Synthese ultradünner metallischer Nanoröhren durch Mehrfachtemplatierung. Zur besseren Raumnutzung wurde die Grafik zweispaltig umgestaltet, die Synthese beginnt links oben. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [C. Mu, Y. Yu, R. Wang, K. Wu, D. Xu und G. Guo, Adv. Mater. 16 (2004), 1550-1553]. Copyright (2004) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	39
2.13	Schema zur Herstellung metallischer Nanoröhren in AAO-Templaten durch Verankerung von Nanopartikeln. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [T. Sehayek, M. Lahav, R. Popovitz-Biro, A. Vaskevich und I. Rubinstein, Chem. Mater. 17 (2005), 3743-3748]. Copyright (2005) American Chemical Society.	39

2.14	REM-Aufnahmen von stromfrei in Polymertemplaten abgeschiedenen Pd-Nanoröhren. (a) Aufsicht auf das palladierte, ionenspurgeätzte Templat. (b,c) Templatbefreite Nanoröhrenfragmente. Mit Erlaubnis gekürzt nachgedruckt aus [S. Yu, U. Welp, L. Z. Hua, A. Rydh, W. K. Kwok, H. H. Wang, Chem. Mater. 17 (2005), 3445-3450]. Copyright (2005) American Chemical Society.	40
2.15	Schema der stromlosen Nanoröhrensynthese in ionenspurgeätzten Polymertemplaten. (1) Die Schwerionenbestrahlung führt zur Ausbildung von Schadenszonen (Kapitel 2.3.1). (2) Durch selektive Ausätzung der Ionenspuren entstehen längliche Poren (Kapitel 2.3.1). (3) Die Templatoberfläche wird mit katalytisch aktiven Nanopartikeln bedeckt (Kapitel 2.3.2), um (4) homogene stromlose Abscheidungen durchführen zu können (Kapitel 2.3.2), mit denen die Nanoröhren erhalten werden (Kapitel 2.3.3).	41
2.16	Molekularstrukturen der wichtigsten in dieser Arbeit für die Templatherstellung genutzten Polymere sowie deren Abbauprodukte nach erfolgter basischer Ätzung.	42
2.17	Schema zur Berechnung des Öffnungswinkels der Poren ionenspurgeätzter Template durch das Verhältnis der Ätzraten des ungeschädigten Substrats und der Ionenspur.	43
2.18	Schema zur Steuerung der Produktparameter durch die Templatstruktur und die Metallabscheidung. Gezeigt sind lediglich die Eigenschaften einzelner Nanoröhren. Im Kollektiv sind weitere Größen wie z.B. die wechselseitige Orientierung der Röhren, deren Dichte oder Vernetzung zu beachten.	43
2.19	Aktivierungsenergieschema der Nukleationsmechanismen der stromlosen Metallabscheidung sowie Skizzen zu den jeweils erzeugten Produktmorphologien. Die mit der höchsten Aktivierungsenergie verbundene homogene Nukleation führt zur Ausfällung von Metallpartikeln. Aus Sicht sinkender Aktivierungsenergien folgen die heterogene Nukleation sowie substratselektive, katalysierte Abscheidungen.	44
2.20	Schema der während der stromlosen Abscheidung ablaufenden mechanistischen Prozesse am Beispiel der Nutzung eines einwertigen Aquokomplexes als Metallpräkursor. Durch die heterogen katalysierte Oxidation des Reduktionsmittels werden Elektronen auf die Metalloberfläche übertragen, die die in der Lösung vorhandenen Metallkomplexe reduzieren. Vor dem Einbau in das Kristallgitter muss der Komplex seine Ligand- bzw. Solvathülle abstreifen.	46
2.21	Schema zur Beschreibung der stromlosen Abscheidung durch die Mischpotential-Theorie. Man beachte die Notwendigkeit, dass das Gleichgewichtspotential des Reduktionsmittels niedriger ist als das des Metalls. Das Potential und die Stromdichte der Abscheidung werden durch den Schnittpunkt des kathodischen Asts des Metalls und des anodischen Asts des Reduktionsmittels bestimmt.	46
2.22	Schema der drei Aktivierungskonzepte, klassifiziert nach der Art des im ersten Reaktionsschritt verwendeten Reagenzes: 1) Reduktionsmittel, 2) Metallkationen, 3) Nanopartikel. Die Metallkationen und Reduktionsmittel können dabei vom Substrat sowohl oberflächlich gebunden als auch absorbiert werden. Im jeweils letzten Schritt werden Nanopartikel auf der Substratoberfläche erzeugt bzw. aufgebracht.	48
2.23	Charakteristika der stromlosen und der elektrochemischen Erzeugung metallischer Nanostrukturen in ionenspurgeätzten Templaten. Trotz der Präferenzen ist zu beachten, dass mit beiden Methoden sowohl Röhren als auch Drähte erzeugt werden können. Beispielsweise resultieren aus stromlosen Abscheidungen drahtartige Strukturen, wenn die Filmdicke den Porenradius erreicht. Für elektrochemische Strategien, die die Synthese von Nanoröhren ermöglichen, siehe Kapitel 2.2.3. Ein Beispiel für die in elektrochemischen Abscheidungen oftmals erzeugten Draht-Röhren-Mischstrukturen kann in Abb. 2.11 d gefunden werden.	49
2.24	Schema zur wechselseitigen Beeinflussung der Parameter der stromlosen Metallabscheidung.	50
3.1	Schema der GSI-Beschleunigeranlage ohne die in Bau befindliche FAIR-Erweiterung. (Quelle: GSI-Homepage)	56
3.2	Photographie des UNILAC-Beschleunigers. (Quelle: GSI-Homepage)	56
3.3	Schema der Reaktionsschritte vom ionenspurgeätzten Templat bis zur Abscheidung metallischer Nanoröhren unter Nutzung der Standardaktivierung. (1) Sensibilisierung (Ausbildung von reduzierend wirkenden Oberflächenkomplexen). (2) Aktivierung (Bedeckung der Templatoberfläche mit Ag-Nanopartikeln). (3) Stromlose Metallabscheidung (Wachstum der Nanoröhren).	57
3.4	Schema der Reaktionsschritte vom ionenspurgeätzten Templat bis zur Abscheidung metallischer Nanoröhren unter Nutzung der Quellaktivierung. (1) Die Tränkung des Templats in der Lösung eines Reduktionsmittels in einem geeigneten Lösungsmittel (LM), in dem das Polymer unter weitgehendem Strukturverlust etwas aufquillt. Das Reduktionsmittel wird dabei in die Polymermatrix aufgenommen (Sensibilisierung). (2) Aktivierung durch Transfer des sensibilisierten Templats in eine Metallsalzlösung und die dort stattfindende Ausfällung metallischer Nanopartikel. (3) Stromlose Metallabscheidung (Wachstum der Nanoröhren).	58

3.5	Schema der Entwicklung stromloser Abscheidungs­bäder ausgehend von einer einfachen Metallsalzlösung. Rote Pfeile markieren unerwünschte Reaktions­pfade, die z.T. durch Anpassung der Reaktions­bedingungen vermieden werden können. (1) Zugabe eines Liganden führt zur Ausbildung einer homogenen Lösung. (2) Zugabe eines Reduktionsmittels führt zur Ausbildung eines metastabilen Reaktions­gemisches. (3) Zugabe eines aktivierten Tem­plats führt zur selektiven Metallisierung. (4) Untersuchung der abgeschiedenen Metall­filme, Optimierung der Reaktions­bedingungen.	59
3.6	Photographien von stromlos metallisierten, ionens­purgeätzten Polymertemplaten. (a-d) Gleich­mäßig mit Au beschichtete Template mit von links nach rechts ansteigendem Metallisierungs­grad (jeweils betrachtet von der rauhen Seite). Der mittlere, ionens­purgeätzte Teil der Template fällt durch einen erhöhten Kon­trast auf. Mit steigender Schicht­dicke findet ein Übergang des nanopartikulären optischen Verhaltens zu dem des massiven Metalls statt. (e) Matt erscheinendes, stromlos palladiertes Tem­plat (raue Seite). (f) Die glatte Seite des in (e) gezeigten Tem­plats fällt durch intensiven metallischen Glanz auf.	60
3.7	Photographien einer Suspension von Cu-Pt-Nanoröhren (siehe Kapitel 5.6.2) in Dichlormethan. Das linke Bild zeigt die durch Schwenken einer kreisförmigen Strömung ausgesetzte Suspension, im rechten Bild wurden durch leichtes Erwärmen der Unterseite des Probenge­fäßes Konvektionsbewegungen verursacht.	61
4.1	Schema zum Einfluss der Dichte und Größen­verteilung der während der Aktivierung auf den Tem­plats verankerten Keime auf die stromfreie Nanoröhren­synthese.	65
4.2	Beispiele für makro- und nanoskopisch inhomogene stromfreie Metallisierungen, die durch ungenü­gende Aktivierung bedingt sind. (a) Photogra­phie einer lückenhaft metallisierten Tem­plat­folie. (b) REM-Aufnahme stromlos abgeschiedener Cu-Nanostrukturen. Aufgrund der geringen Keim­dichte sind keine durchgängigen Röhren mit definierter Wandstruktur entstanden, sondern meist unzusammen­hängende Partikel. Im Bild sind einige röhrenartige, poröse Fragmente zu erkennen, die aus aggregierten Partikeln bestehen, die aus erfolgreichen Nukleationsereignissen hervorgegangen sind.	66
4.3	Photographien unterschiedlich oft aktivierter Tem­plat­folien. Man beachte die höhere Farbintensität im geätzten Bereich der Template, die auf die durch die vergrößerte Oberfläche gesteigerte Dichte an Ag-Partikeln zurückzuführen ist. (a) Standardaktivierung (einfach). (b) Dreifach wiederholte Aktivierung. (c) Fünffach wiederholte Aktivierung.	66
4.4	(a) EDX-Spektrum der durch Aktivierung erhaltenen Nanostrukturen. Die grau gekennzeichneten Ele­mente können der Polymermatrix (C, O), dem Ein­bettungsharz (Si) und dem TEM-Netz (Cu) zugeordnet werden. (b) TEM-Bild eines einfach aktivierten PC-Tem­plats. Ein Teil der Wand des Nanokanals ist durch den Mikrotomschnitt verschoben worden; die gestrichelte Linie deutet den vermuteten Verlauf der ursprünglichen Struktur an. (c) TEM-Bild eines fünffach aktivierten Tem­plats. (d) REM-Bild von Fragmenten von Nanodräh­ten und dem Oberflächenfilm, die nach zehnfacher Aktivierung erhalten wurden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.	67
4.5	TEM-Bilder einer einfach aktivierten Cyclopore™-Membran. Zu sehen sind neben sehr kleinen Partikeln, die die Porenwände gleichmäßig bedecken, auch einige wesentlich größere Partikel.	68
4.6	UV-Vis-Spektren aktivierter und unterschiedlich behandel­ter Polymertemplate. (a) Abhängigkeit des Absorptions­verhaltens von der Zahl der Aktivierungsschritte. (b) Änderung des Absorptions­verhaltens einer mehrfach aktivierten Probe nach Kontakt mit unterschiedlichen chloridhaltigen Lösungen. (c) Verschiebung des Absorptions­maximums einer mehrfach aktivierten Probe nach Kontakt mit Lösungen, die die Komponenten des Sensibilisierungsreagenzes SnCl ₂ getrennt enthalten. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.	69
4.7	(a) REM-Bild der auf einem einfach aktivierten Tem­plat abgeschiedenen Cu-Strukturen. (b,c) REM-Bilder der Cu-Nanoröhren, die in einem dreifach aktivierten Tem­plat erhalten wurden. (b) Vergrößerte Röhren­öffnungen. (c) Übersichtsbild. (d) EDX-Spektrum tem­plateingebetteter Cu-Nanoröhren. Grau markierte Elemente stammen von der organischen Matrix (C, O) und dem TEM-Netz (Al). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.	70
4.8	REM-Aufnahmen von Ag-Nanoröhren, die in unterschiedlich stark aktivierten Tem­plats abgeschieden wurden (pH 11.1, 24 h Reaktionszeit). (a) Bei einfacher Aktivierung verblieben viele Poren in den Röhren­wänden, was zu brüchigen Strukturen führte. (b) Durch dreifache Aktivierung wurde die Porendichte verringert. (c,d) Unter fünffacher Aktivierung wurden vollständig geschlossene Röhren­wände und Oberflächen­filme erhalten.	71

4.9	(a) REM-Aufnahme von dünnwandigen Au-Nanoröhren, die in einem einfach aktivierten, ionenspurgeätzten PC-Templat mit etwa 300 nm Porendurchmesser abgeschieden wurden. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt eine Röhrenöffnung. Zu beachten ist die ausgezeichnete Homogenität des geschlossenen Au-Films. (b) EDX-Spektrum von Au-Nanoröhren von etwa 15 nm Wandstärke. Die grau markierten Elemente sind der Matrix (O) und dem TEM-Netz (Cu) zuzuordnen. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag. Die genutzten EDX-Daten entstammen einer weiteren Veröffentlichung des Autors: Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Langmuir 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.	72
4.10	(a) REM-Aufnahme inhomogener und brüchiger Pt-Nanodrähte, die durch stromlose Metallisierung in einem einfach aktivierten PC-Templat hergestellt wurden. (b) REM-Bild eines freistehenden Pt-Nanoröhren-Felds (Abscheidung in dreifach aktiviertem Templat). (c) Vergrößerte Nanoröhrenöffnungen aus der in (b) gezeigten Probe. In der Einfügung ist eine Vertiefung in einem hemisphärischen Partikel markiert, die vermutlich von einem aufgelösten Ag-Keim stammt. (d) EDX-Spektrum der Pt-Nanoröhren. Grau markierte Elemente stammen von der Probenpräparation (TEM-Netz, organische Matrix). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag. Das in (b) und der Einfügung in (c) genutzte Bildmaterial sowie die EDX-Daten entstammen einer weiteren Veröffentlichung des Autors: Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	73
4.11	IR-Spektren ionenspurgeätzter PC-Template, die mit unterschiedlichen Komponenten des Sensibilisierungs-bads in Kontakt kamen, dann kurz gewaschen und getrocknet wurden. (a) Unbehandelte Referenzprobe. (b) In Methanol gelagerte Folie. (c) Lagerung der Folie in einer methanolischen DMAB-Lösung. . . .	75
4.12	IR-Spektren sensibilisierter Polymertemplate, die zur Überprüfung der Reversibilität der DMAB-Einlagerung für 2 h in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelagert wurden. (a) Wasser. (b) Methanol. . . .	76
4.13	IR-Spektrum einer mit DMAB sensibilisierten, nicht ionenspurgeätzten PC-Folie.	76
4.14	AFM-Bilder der PC-Oberfläche vor (a,b) und nach (c,d) dem Sensibilisierungsschritt der Quellaktivierung. Neben Übersichtsbildern (a,c) mit einer Fläche von 5µm x 5µm sind jeweils 3D-Darstellungen eines kleineren Bereichs von 1µm x 1µm abgebildet (b,d).	77
4.15	Photographien quellaktivierter PC-Template. (a) Nutzung von $[\text{AuCl}_4]^-$ in der Aktivierungslösung zur Erzeugung von Au-Keimen. (b) Nutzung von $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ in der Aktivierungslösung zur Erzeugung von Pd-Keimen.	77
4.16	TEM-Aufnahmen quellaktivierter Template mit Keimen unterschiedlicher Metalle. (a) Pd. (b) Pt. (c) Ag. (d) Au.	78
4.17	Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ag-Nanoröhren, die nach Quellaktivierung mit Pd-Keimen unter Nutzung von Sensibilisierungslösungen einer DMAB-Konzentration von (a-c) 0.2 M und (d) 0.5 M durch stromlose Metallisierung erhalten wurden.	79
4.18	REM-Bilder von Pt-Nanoröhren und -oberflächenfilmen, die nach Quellaktivierung mit Pd-Keimen (a-c) und nach Aktivierung mit Ag-Keimen (d) durch stromlose Metallisierung erhalten wurden.	80
4.19	Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Au-Nanoröhren, die unter Verwendung von Au-Keimen synthetisiert wurden. (a) REM-Bild templatbefreiter Nanoröhren. (b) TEM-Aufnahme eines Probendünnschnitts. . .	80
4.20	REM-Bilder eines quellaktivierten und stromlos mit Ag beschichteten PET-Templats. (a) Übersicht. (b) Vergrößerung von Nanoröhren-Öffnungen.	81
5.1	Schema zum Einfluss der Selektivität, der Reaktionsrate und der Größe der stromlos abgeschiedenen Metallpartikel auf die stromlose Synthese von Nanoröhren.	83
5.2	REM-Aufnahmen zur Ru-Abscheidung auf Kohlenstofftemplaten. (a) Karbonisiertes PI-Templat vor Durchführung der Reaktionen. (b) Nach Aktivierung mit Sn(II) und Ag(I) wurden auf dem Templat sehr große, unregelmäßig verteilte Partikel gefunden. (c) Stromlos mit Ru beschichtetes Templat. (d) Vergrößerung einer Porenöffnung des Ru-dekorierten Templats.	84

5.3	Substitution eines Liganden am Rh(III)-Zentrum in Anwesenheit von Reduktionsmitteln nach dem von Gillard und Baker vorgeschlagenen Mechanismus [272]. Der Ligandenaustausch geht von einem oktaedrischen Rh(III)-Komplex und einem quadratisch-planaren Rh(I)-Komplex aus. (1) Die beiden Komplexe gehen einen verbrückten Übergangszustand ein. (2) Ein 2-Elektronentransfer kehrt die Ladungszustände der beiden Zentralteilchen um. Dies führt zur Abstraktion eines Liganden am nun einwertigen Rh-Zentrum, während am nun koordinativ nicht mehr abgesättigten Rh(III)-Zentrum ein Ligand (hier: Pyridin) addiert. (3) Die beiden Komplexe trennen sich. Durch analoge Umsetzungen können weitere Liganden ausgetauscht werden.	86
5.4	REM-Aufnahmen der bei 95 °C abgeschiedenen Rh-Nanostrukturen. (a) Partikelaggregate sowie teilweise noch am Oberflächenfilm verankerte Nanoröhrenstümpfe. (b) Vergrößertes Bild der Partikelaggregate sowie des Oberflächenfilms.	87
5.5	REM-Aufnahmen der bei 85 °C abgeschiedenen Rh-Nanoröhren nach (a) 10 min Reaktionszeit und (b) 30 min Reaktionszeit. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	87
5.6	REM-Aufnahmen von rhodiniertem PET-Templat. (a) Aufsicht auf das Templat und die Nanoröhren-Öffnungen. (b) Oberflächenfilm in starker Vergrößerung. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	88
5.7	(a,b) TEM-Aufnahmen zweier Rh-Nanoröhren mit unterschiedlichen Durchmesser. Der Innenraum der schmalen Nanoröhre ist teilweise mit Nanopartikel-Aggregaten gefüllt. (c) Histogramm der Partikelgrößenverteilung. (d) EDX-Spektrum der Rh-Nanostrukturen. Die grau gekennzeichneten Elemente können der Polymermatrix (C, O), dem Einbettungsharz (Si) und dem TEM-Netz (Cu) zugeordnet werden. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	88
5.8	(a,b) TEM-Aufnahmen der mit Rh dekorierten C-Partikel. Im rechten, höher aufgelösten Bild sind Kohlenstoffpartikel, auf die die Rh-Kappen aufgewachsen sind, mit Pfeilen markiert. (c) Diffraktogramm der kohlenstoffgeträgerten Rh-Nanostrukturen. Das stark verbreiterte Signal bei etwa 11° kann dem Trägermaterial zugeordnet werden. Die indizierten Reflexe wurden elementarem Rh zugeordnet. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	89
5.9	Porositätsanalyse des Rh-Schwarz, ermittelt durch Stickstoffsorption. (a) Sorptionsisotherme und (b) daraus mit einem DFT-Modell berechnete Porengrößenverteilung. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	90
5.10	TEM-Aufnahmen von Rh-Nanoröhren, die in Anwesenheit von in 4-Position substituierten Pyridinen abgeschieden wurden. (a) Methoxypyridin. (b) Ethylpyridin. (c) Methylpyridin. (d) Trifluormethylpyridin.	91
5.11	Cyclovoltammogramme einer GC-Elektrode vor und nach Modifikation mit Rh-Nanoröhren (Spannungsänderungsrate: 50 mVs ⁻¹ , Elektrolyt: Phosphatpuffer mit unterschiedlichem Peroxid-Gehalt). Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	91
5.12	Amperometrische Messung mit der Rh-Nanoröhren-modifizierten GC-Elektrode bei einem Potential von -0.3 V (vs. Ag AgCl). Die Einfügung zeigt eine Vergrößerung des markierten Abschnitts (erste Zugabe von 3 µM H ₂ O ₂). Die zackenförmigen Ausschläge in der Messkurve sind auf Peroxid-Zugaben nahe der Arbeitselektrode zurückzuführen, die eine lokal und temporär erhöhte Analytkonzentration (und damit auch Stromantwort) zur Folge haben. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	92
5.13	Aus den amperometrischen Daten erhaltene Kalibrationskurve, in der die Zunahme des Reduktionsstroms über die Konzentrationserhöhung aufgetragen ist. Die Einfügung zeigt eine Vergrößerung des linearen Bereichs. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	93

5.14 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Ni-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme eines freistehenden Röhrenfelds. (b) Vergrößerte REM-Aufnahme der senkrecht zu den Röhrenlängsachsen orientierten, blattartigen Auswüchse, die die Röhren in (a) verbinden. (c) REM-Aufnahme der Öffnungen etwa 400 nm durchmessender Röhren. Vier perkolierende Poren sind mit Kreisen gekennzeichnet. (d) TEM-Aufnahme eines Röhrenquerschnitts. (e) Höher aufgelöste TEM-Aufnahme eines der stachelartigen Auswüchse auf dem Ni-Film. (f) EDX-Spektrum templateingebetteter Ni-Nanoröhren. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	96
5.15 (a) XP-Detailspektrum der Ni 2p $\frac{3}{2}$ Emissionslinie. (b) Indiziertes Diffraktogramm der Ni-Nanoröhren. Die blauen Linien zeigen das Referenz-Beugungsmuster (elementares, kubisch flächenzentriertes Ni). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	97
5.16 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Ni-B-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme templatbefreiter Nanoröhren. (b) Höher aufgelöste REM-Aufnahme von Röhrenöffnungen. (c) TEM-Aufnahme eines Ni-B-Films. Man beachte die gleichmäßige, dichte Nukleation und die gute Homogenität der Filmdicke. (d) TEM-Aufnahme einer etwa 200 nm durchmessenden Ni-B-Nanoröhre. (e) TEM-Aufnahme einer Nanoröhre, deren Wandung durch den Mikrotomschnitt teilweise in einzelne Partikel auseinandergebrochen ist. (f) EDX-Spektrum templateingebetteter Ni-Nanoröhren. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	99
5.17 XP-Detailspektren (a) der Ni 2p $\frac{3}{2}$ Emissionslinie und (b) der B 1s Emissionslinie. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	100
5.18 Diffraktogramm der Ni-B-Nanoröhren. Die farbigen Linien zeigen Referenz-Beugungsmuster von Ni und Ni-Boriden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	100
5.19 Cyclovoltammogramme der drei Ni-Katalysatoren im Grundelektrolyten (0.1 M NaOH), aufgenommen bei einer Scanrate von 50 mV s ⁻¹ . Die schraffierten Bereiche entsprechen den für die Normierung genutzten Integralen der Oberflächenoxidreduktion. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	101
5.20 Elektrochemisches Verhalten der drei Ni-Katalysatoren in Abhängigkeit der EtOH-Konzentration (0.1 M NaOH, Zykliereschwindigkeit 50 mV s ⁻¹). (a) Ni-B-Nanoröhren. (b) Ni-Nanoröhren. (c) Ni-Draht. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	103
5.21 Zunahme der Oxidationsströme bei gegebenem Potential und variabler EtOH-Konzentration. (a) Ni-B-Nanoröhren. (b) Ni-Nanoröhren. (c) Ni-Draht. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	104
5.22 Ausschnitt aus der Kristallstruktur der durch Konzentration der EDTA-DMAP-Abscheidungsbad erhaltenen Verbindung. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffpositionen ausgelassen. (Weiß: Kohlenstoff, Blau: Stickstoff, Rot: Sauerstoff, Gelbbraun: Palladium).	106
5.23 Energieschema des σ -Bindungsgerüsts quadratisch planarer Komplexe. Rechtsstehend sind zur Veranschaulichung die entsprechenden Orbitalwechselwirkungen der bindenden Orbitale (blaue Verbindungslinie) sowie die nichtbindenden Metallorbitale (graue Verbindungslinien) skizziert.	107
5.24 Bruchkante eines stromfrei mit Pd beschichteten, karbonisierten PI-Templats. Das Abscheidungsbad bestand aus den folgenden Komponenten: 7.9 mM Pd(II), 12 mM EDTA, 146 mM DMAP, 110 mM N ₂ H ₄	108
5.25 Ausschnitt aus der Kristallstruktur der durch Konzentration der acac-DMAP-Abscheidungsbad erhaltenen Verbindung (acac: Acetylacetonat). Neben zwei Molekülen Kristallwasser sind auch zwei Hydroxidionen pro Verbindungseinheit enthalten. Die Wasserstoffpositionen dieser vier Moleküle sind nicht dargestellt. (Weiß (klein): Wasserstoff, Weiß (groß): Kohlenstoff, Blau: Stickstoff, Rot: Sauerstoff, Gelbbraun: Palladium).	108
5.26 TEM-Charakterisierung und Partikelgrößenanalyse dünnwandiger Pd-Nanoröhren. Die Einfügungen in den Partikelgrößenverteilungen zeigen TEM-Aufnahmen der Pd-Filme in hoher Auflösung. (a,b) Abscheidungssystem EDTA-DMAP-Pd(II)-N ₂ H ₄ . (c,d) Abscheidungssystem acac-DMAP-Pd(II)-N ₂ H ₄	109

5.27	REM-Aufnahmen der durch stromlose Palladierung von PC-Templaten erhaltenen Nanostrukturen. (a) Nanoröhrenfeld. (b) Durch die Templatauflösung geborstener Oberflächenfilm. (c) Vergrößerte Aufnahme des auf der Templatoberfläche abgeschiedenen Pd-Films. Man beachte die außerordentliche Filmhomogenität. (d) Rundliche Artefakte, die in EDTA-DMAP-Abscheidungen gefunden wurden.	110
5.28	Schema des Nanoröhren-Durchflussreaktors am Beispiel der Nitrophenolreduktion. Während der Passage durch die aufgrund der Anwesenheit metallischer Nanopartikel katalytisch aktive Membran werden die in der Lösung vorhandenen Edukte umgesetzt. In der besagten Reaktion wird diese Umsetzung von einem Farbumschlag der Lösung von gelb nach farblos begleitet.	111
5.29	Berechnung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Nitrophenolreduktion mittels UV-Vis-Spektroskopie. (a) UV-Vis-Spektren verschiedener Reaktionslösungen (Referenzlösung sowie zwei nach Durchfluss durch die Nanoröhrenmembran erhaltene Lösungen). Beim schnelleren Durchfluss (3 mL Lösung in 22 s) nahm die Nitrophenolatkonzentration um 78%, beim langsameren (3 mL Lösung in 34 s) um 90% ab. Zu sehen ist ebenfalls der Aufbau des Produktsignals bei etwa 300 nm. (b) Ermittlung der effektiven Ratenkonstanten gemäß Gl. 5.7 durch lineare Regression der Abnahme der logarithmierten relativen Absorbanz über die Zeit.	112
5.30	REM-Aufnahmen der im System $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Formaldehyd auf PC-Templaten abgeschiedenen Strukturen. (a,b) Kappenförmige Abscheidungen. (c) Vergrößerte Aufnahme der rauen, templatabgewandten Oberfläche einer Kappe. (d) Auf der Unterseite der Kappen befindliche Ansätze von Nanodrähten.	114
5.31	REM-Aufnahmen der im System $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Formaldehyd unter pH-Erhöhung abgeschiedenen Nanostrukturen. (a) Durch homogene Nukleation teilweise verschlossene Nanoröhrenöffnungen. (b) Vergrößerte Aufnahme eines irregulär geformten, durch unerwünschte Nukleation erzeugten Partikels. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012), 578-584]. Copyright (2012): The Surface Science Society of Japan.	115
5.32	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der im System $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ameisensäure abgeschiedenen Nanostrukturen. (a) REM-Aufnahme des Oberflächenfilms mit Ansätzen von Nanoröhren. (b) REM-Aufnahme des templatabgewandten, faserigen Oberflächenfilms. (c) TEM-Aufnahme eines Nanoröhren-Fragments. (d) TEM-Aufnahme der faserförmigen Auswüchse.	115
5.33	Elektronenmikroskopische Aufnahmen stromlos abgeschiedener Pt-Nanostrukturen. (a) REM-Bild eines schmalen Nanoröhrenfragments. (b) REM-Aufnahme eines freistehenden Nanoröhrenfelds. (c) REM-Aufnahme drahtartiger Nanostrukturen. (d) TEM-Aufnahme eines etwa 100 nm durchmessenden Pt-Nanodrahts. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	117
5.34	Indiziertes Diffraktogramm templateingebetteter Pt-Nanoröhren sowie die Reflexpositionen der Referenz (elementares, kubisch flächenzentriertes Pt). Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	117
5.35	REM-Bild der partiell mit Pt beschichteten Oberfläche eines PC-Templats. Die bereits vollständig ausgebildeten Wände von Nanoröhren sind mit Pfeilen markiert. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	118
5.36	Kristallstruktur der aus gebrauchten Pt-Abscheidungsbadern erhaltenen Verbindung $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ betrachtet entlang der kristallographischen a-Achse. Wasserstoffbrücken innerhalb der markierten Elementarzelle sind durch gestrichelte Linien markiert. (Weiß (klein): Wasserstoff, Weiß (groß): Kohlenstoff, Blau: Stickstoff, Grün: Chlor, Gelbbraun: Platin). Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	118
5.37	Vorgeschlagenes, nichtstöchiometrisches Reaktionsschema zur entwickelten Pt-Abscheidung, das die Umsetzung relevanter Spezies während (a) dem Ligandenaustausch, (b) der Abscheidungsreaktion und (c) der Auflösung der Ag-Keime zusammenfasst. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	119
5.38	Charakterisierung der durch konsekutive stromlose Metallisierung erhaltenen Pt-Ru-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme der Pt-Vorläuferstrukturen. (b) REM-Aufnahme der Pt-Ru-Nanoröhren. (c) TEM-Aufnahme der Pt-Ru-Nanoröhren. Flockenartige, vermutlich aus Ru bestehende Abscheidungen auf der Innenseite der Röhren sind mit Pfeilen markiert. (d) EDX-Spektrum der Pt-Ru-Nanoröhren. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	120

5.39	Charakterisierung der durch spontane Ru-Abscheidung auf Pt-Nanoröhren erhaltenen Nanostrukturen. (a) REM-Aufnahme der Nanoröhren. (b) EDX-Spektrum der Nanoröhren. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	121
5.40	Charakterisierung der durch simultane stromlose Pt-Ru-Abscheidung erhaltenen Nanostrukturen. (a) REM-Aufnahme der Nanoröhren. (b) EDX-Übersicht der Nanoröhren mit Sekundärelektronenbild (SE) sowie der dazugehörigen Pt- und Ru-Verteilung. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	121
5.41	Schema der Herstellung der drei gemischtmetallischen Pt-Ru-Nanoröhrenkatalysatoren (CH_2Cl_2 steht für Templatauflösungsschritte mit Dichlormethan). Route 1 nutzt die simultane, Route 2 die konsekutive stromlose Abscheidung der beiden Metalle, während in Route 3 vorsynthetisierte und templatbefreite Pt-Nanoröhren durch Spontanabscheidung mit Ru beschichtet werden. Es wurden Katalysatoren erhalten, die aus einer Mischung Pt- und Ru-reicher Partikel aufgebaut waren (Route 1), die eine Schichtstruktur mit einer innenseitenmodifizierten Pt-Schale aufwiesen (Route 2) und die oberflächlich mit einer sehr geringen Menge Ru dotiert waren (Route 3) (siehe Kapitel 5.5.2).	122
5.42	CV-Charakterisierung der Pt-Nanoröhren und eines kohlenstoffgetragerten Pt-Referenzkatalysators in methanolhaltigem Elektrolyten. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	123
5.43	CV-Charakterisierung der Pt-Ru-Katalysatoren in Elektrolyten mit (a) 0.1 M MeOH und (b) 1 M MeOH. Neben den drei Nanoröhrensystemen wurde ein kohlenstoffgetragter Pt-Ru-Referenzkatalysator eingesetzt. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.	123
5.44	REM-Aufnahmen der im System Ethylendiamin-Cu(II)-Formaldehyd abgeschiedenen Cu_2O -Strukturen. (a) Poröser, auf der äußeren Templatoberfläche abgeschiedener Film. (b) Nanodrahtfragmente. (c,d) Größere, meist oktaedrische Partikel.	125
5.45	Elektronenmikroskopische Charakterisierung der im System Ethylendiamin-Tartrat-Cu(II)-Formaldehyd abgeschiedenen Cu-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme eines zwischen zwei Oberflächenfilmen fixierten Nanoröhrenfelds. Die ursprüngliche Templatstruktur kann gut nachvollzogen werden. (b) REM-Aufsicht auf ein Cu-Nanodrahtfeld. (c) Höher aufgelöstes REM-Bild eines Nanoröhreneingangs. (d) TEM-Aufnahme eines Cu-Nanoröhren-Querschnitts. Aus den Röhrenwänden lösten sich durch den Schnittprozess zahlreiche kleine Partikel. Die TEM-Teilabbildung wurde mit Erlaubnis editiert nachgedruckt aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag. Die Teilabbildung c) wurde mit Erlaubnis editiert nachgedruckt aus [C. Neetzel, F. Muench, A. Schachtsiek und W. Ensinger, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 37 (2012), 213-218]. Copyright: Materials Research Society of Japan.	126
5.46	REM-Aufnahmen von unter reduzierter en-Konzentration abgeschiedenen Cu-Nanoröhren. (a) Übersichtsbild. (b) Höher aufgelöstes Bild von Nanoröhrenstümpfen.	127
5.47	Massenzuwachs auf flachen PC-Folien durch stromlose Cu-Abscheidungen bei unterschiedlichen pH-Werten. Der Massenzuwachs wurde durch lineare Regression modelliert. Die unten rechts gezeigten Steigungen entsprechen den so erhaltenen linearen Zuwachsraten. Während die Abscheidungen bei pH-Werten von 10.9 bis 11.9 nahezu identische Zuwachsraten aufwiesen, trat bei einem pH von 12 bereits zu Reaktionsbeginn homogene Nukleation auf, die zu einem anfänglich stark erhöhten Massenzuwachs führte. . . .	127
5.48	Diffraktogramm templateingebetteter Cu-Nanoröhren. Alle Reflexe konnten elementarem, kubisch flächenzentriertem Cu zugeordnet werden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.	128
5.49	REM-Aufnahmen von Cu-Pt-Nanoröhren, synthetisiert mit (a,b) CuSO_4 und (c,d) CuCl_2 als Cu-Präkursor.	129
5.50	Diffraktogramm der Cu-Pt-Nanoröhren. Die farbigen Linien zeigen Referenzbeugungsmuster von Cu_3Pt , CuPt und Pt.	130
5.51	(a) Massenzuwachs auf flachen PC-Folien durch stromlose Ag-Abscheidungen unter Nutzung unterschiedlicher Liganden. Die anfänglichen Zuwachsraten der Ag-Abscheidungen (B-Werte) wurden durch Anpassung der Messpunkte mit Gl. 5.9 ermittelt. (b) Zeitliche Abnahme der mittleren Massenzuwachsraten. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung und Reskalierung der ursprünglichen Abbildung.	131

5.52	Abhängigkeit der anfänglichen Massenzuwachsrates im System Ag(I)-en-Tartrat vom pH-Wert des Abscheidungsbad. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung und Reskalierung der ursprünglichen Abbildung.	132
5.53	REM-Bilder der im System EDTA-Ag(I)-N ₂ H ₄ erhaltenen Nanostrukturen. (a) Badzusammensetzung: 17 mM AgNO ₃ , 50 mM EDTA, 20 mM N ₂ H ₄ . (b) Badzusammensetzung: 17 mM AgNO ₃ , 50 mM EDTA, 12 mM N ₂ H ₄ .	133
5.54	REM-Aufnahmen stromlos mit Ag beschichteter, nicht ionenspurgeätzter PC-Folien. Die obere Bildreihe zeigt Übersichtsaufnahmen (die Skalenbalken entsprechen jeweils 1 µm), die untere dazugehörige Vergrößerungen (die Skalenbalken entsprechen jeweils 200 nm). (a) Reaktionsbedingungen: 0.1 M NH ₃ , pH 11.3. (b) Reaktionsbedingungen: 0.1 M en, pH 11.3. (c) Reaktionsbedingungen: 0.1 M en, pH 10.1. (d) Reaktionsbedingungen: 0.05 M py, pH 7.5. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Reskalierung und Drehung der ursprünglichen Abbildung.	134
5.55	REM-Aufnahmen der durch Metallisierung von PC-Templaten erhaltenen Nanostrukturen. (a) Mit dem Liganden NH ₃ wurden lediglich poröse Oberflächenfilme und Nanoröhrenfragmente erhalten. Die Einfügung zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt mit bereits zugewachsenen Röhrenöffnungen. (b,c) Mit dem Liganden en wurden stabile und gut ausgebildete Nanoröhren erhalten. (d) Mit dem Liganden py entstanden poröse Filme und zerbrechliche Nanoröhren. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Reskalierung der ursprünglichen Abbildung sowie die Nutzung zusätzlicher elektronenmikroskopischer Aufnahmen.	135
5.56	REM-Aufnahmen der (a,b) als Opfertemplate fungierenden Ag-Präkursorstrukturen sowie der (c,d) daraus erhaltenen, porösen Au-Nanoröhren. Aufgrund der erhöhten Beschleunigungsspannung von 15 kV erscheinen die filigranen Wände der Nanoröhren im Bildteil (d) leicht transparent.	136
5.57	Untersuchung des Übergangs der Ag-Präkursorstrukturen zu den porösen Au-Nanoröhren. Rechts neben den TEM-Bildern sind korrespondierende EDX-Spektren gezeigt, in denen die relevanten Elemente schwarz beschriftet wurden. (a,b) Ag-Nanoröhre vor der Austauschreaktion. (c,d) Zu Beginn der Austauschreaktion bildeten sich auf der Oberfläche der Ag-Röhrenwandungen Abscheidungen. Der weiße Pfeil markiert eine Gruppe kleiner, auf der Röhrenwand aufgewachsener Partikel. (e,f) Nach Umsetzung mit einem deutlichen Überschuss an Reaktionslösung wurde die Gestalt der Röhrenwände vollständig umgewandelt. Es wurden schwammartige Strukturen mit geringem Restgehalt an Ag erhalten. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung und Reskalierung der ursprünglichen Abbildung sowie die Nutzung zusätzlicher elektronenmikroskopischer Aufnahmen und EDX-Daten.	137
5.58	Untersuchung der aus Ag-Nanoröhren durch Austausch mit überschüssigen Pd- und Pt-Salzlösungen erhaltenen Nanostrukturen. Rechts neben den TEM-Bildern sind korrespondierende EDX-Spektren gezeigt. (a,b) Nach dem Pd-Austausch wurden schalenartige Strukturen gefunden, die sich vermutlich um ursprünglich vorhandene Ag-Partikel gebildet haben. (d,e) Durch Austausch mit Pt entstanden aufgeraute Nanoröhrenwände mit einer gewissen Porosität. Die Teilabbildungen (c,d) wurden editiert entnommen aus [F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012), 578-584]. Copyright (2012): The Surface Science Society of Japan.	138
5.59	REM-Aufnahmen der in der Durchflusskatalyse eingesetzten Ag-Nanoröhren. (a) Schnelle Abscheidung bei pH 11.6 (35 min). (b) Langsame Abscheidung bei pH 11.1 (225 min).	139
5.60	(a) UV-Vis-Spektren der für die Ratenkonstantenberechnung der langsam abgeschiedenen Ag-Nanoröhren genutzten Lösungen (Referenzlösung sowie drei nach Durchfluss durch die Nanoröhrenmembran erhaltenen Lösungen). (b) Ermittlung der effektiven Ratenkonstanten gemäß Gl. 5.7 durch lineare Regression der Abnahme der logarithmierten relativen Absorbanz über die Zeit. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung, Reskalierung und Ergänzung der ursprünglichen Abbildung um die Edukt- und Produktmoleküle.	139
5.61	Schema der an der Grenzfläche zwischen elementarem Au und einer DMAP-haltigen Lösung auftretenden Gleichgewichte unter Berücksichtigung der möglichen Protonierung des DMAP. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Langmuir 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.	142

5.62 Elektronenmikroskopische Charakterisierung in Gegenwart von DMAP erhaltener, schmaler Au-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme von Au-Nanoröhrenfragmenten. (b) TEM-Aufnahme des Eingangs einer Nanoröhre. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012), 578-584]. Copyright (2012): The Surface Science Society of Japan.	142
5.63 REM-Aufnahmen von Au-Nanoröhren, die in Gegenwart unterschiedlicher Pyridine bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen erhalten wurden. (a,b) DMAP-Referenz. (c) Verwendung von 4-Hydroxypyridin. (d) Verwendung von Pyridin. (e) Verwendung von 4-Cyanopyridin. (f) Verwendung von Isonikotinsäure.	143
5.64 (a) TEM-Bild der Au-Nanoröhren, die in der Durchflusskatalyse eingesetzt wurden. (b) Partikelgrößenverteilung und höher aufgelöste TEM-Aufnahme einer Nanoröhrenwand. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Langmuir 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.	144
5.65 (a) UV-Vis-Spektren der für die Ratenkonstantenberechnung der Au-Nanoröhren genutzten Lösungen (Referenzlösung sowie zwei nach Durchfluss durch die Nanoröhrenmembran erhaltene Lösungen). (b) Ermittlung der effektiven Ratenkonstanten gemäß Gl. 5.7 durch lineare Regression der Abnahme der logarithmierten relativen Absorbanz über die Zeit. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Langmuir 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.	145
5.66 Elektronenmikrographische Charakterisierung der im Grundabscheidungsbad erhaltenen Au-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme von Röhrenfragmenten. (b) TEM-Aufnahme eines Röhrenquerschnitts. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Journal of Nanomaterials 2012 (2012), 104748] (Creative Commons Attribution License).	148
5.67 REM-Charakterisierung der in Anwesenheit von Halogeniden erhaltenen Au-Nanostrukturen, links sind Übersichtsaufnahmen, rechts Vergrößerungen zu sehen. (a,b) 20 mM Chlorid. (c,d) 0.25 mM Bromid. (e,f) 0.25 mM Iodid. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Journal of Nanomaterials 2012 (2012), 104748] (Creative Commons Attribution License).	149
5.68 Elektronenmikroskopische Charakterisierung von in Anwesenheit von 0.25 mM Iodid erhaltenen Au-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme eines großen Felds nahezu zerstörungsfrei erhaltener, templatbefreiter Nanoröhren. (b) TEM-Aufnahme eines Nanoröhrenquerschnitts. (c) EDX-Spektrum, die grau markierten Elemente können auf das Templat (C, O), das Einbettungsharz (Si) sowie das TEM-Netz (Cu) zurückgeführt werden. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Journal of Nanomaterials 2012 (2012), 104748] (Creative Commons Attribution License).	150
5.69 Schema üblicher Abscheidungsfehler und deren Einflüsse auf die Homogenität der in Nanokanal-Templaten erhaltenen Nanostrukturen. Die lokalen Wachstumsraten der Filmabscheidung sind mit Pfeilen angedeutet. (a) Idealtypische Abscheidung mit räumlich nicht abweichenden Wachstumsraten. (b) Schattenbildung als typische Ursache für Inhomogenitäten bei PVD-Prozessen [416]. Die Abscheidungsquelle befindet sich oberhalb der Röhrenöffnung. (c) Massentransportbedingte Wandstärkeninhomogenität bei der stromlosen Metallabscheidung (für andere Abscheidungsfehler siehe auch Abb. 5.1). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	151
5.70 Schema des Abscheidungsprozesses zur Herstellung von Ligand-Nanopartikel-Kompositfilmen am Beispiel eines bidentaten Liganden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (übersetzt) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	152
5.71 TEM-Bilder von Querschnitten templateingebetteter Komposit-Nanoröhren. (a,b) Pd / 1,2-Ethandithiol. (c,d) Ag / 1,2-Ethandithiol. (e,f) Au / 1,2-Ethandithiol. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	153
5.72 REM-Aufnahmen (a) eines stromlos mit Au beschichteten PC-Templats, das (b) als Substrat für die Abscheidung des Pd-Dithiol-Komposits genutzt wurde. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	154
5.73 XP-Spektren des auf einem Au-Nanoröhrensubstrat abgeschiedenen Pd-Komposits. Die Probe wurde vor der Messung zwei Wochen an Luft gelagert. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	155

5.74	XP-Spektren des auf einem Au-Nanoröhrensubstrat abgeschiedenen Ag-Komposits. Die Probe wurde direkt vor der Messung synthetisiert. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	156
5.75	XP-Spektren templatbefreiter, auf einem Si-Plättchen gesammelter Au-Komposit-Nanostrukturen. Die Probe wurde vor der Messung zwei Wochen an Luft gelagert. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	157
5.76	TEM-Aufnahmen und korrespondierende EDX-Spektren von Ag-Kompositen, die mit (a,b) 1,4-Bis-(mercaptomethyl)benzol und (c,d) Polythiol als Ligand synthetisiert wurden. Die Einfügung in (a) zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt, auf dem ein Partikel zu erkennen ist, der mit einer sichtbar getrennten Schicht kleiner Partikel bedeckt ist. In den EDX-Spektren schwarz markierte Elemente wurden den Bestandteilen der Komposite zugeordnet. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	158
5.77	TEM-Aufnahmen und der Ag-Pd-Komposit-Nanoröhren, synthetisiert durch konsekutive Nutzung von Pd(II) und Ag(I) als Metallquelle. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	159
5.78	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Nanostrukturen, die mit Disulfitoaurat-Stammlösung, NaBH ₄ und 1,2-Ethandithiol erhalten wurden. (a) REM-Aufnahme von Nanoröhren. (b) REM-Aufnahme einer schmalen Nanoröhre. Die Einfügung zeigt die vergrößerte Röhrenöffnung. (c) TEM-Aufnahme eines Längsschnitts einer Komposit-Nanoröhre. (d) TEM-Aufnahme eines Querschnitts eines Komposit-Nanodrahts. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	160
5.79	(a) REM-Bild einer aufgebrochenen, auf der Innenseite stromlos mit Au modifizierten Komposit-Nanoröhre, die mit Au(I) und 1,2-Ethandithiol hergestellt wurde. Die Einfügung zeigt eine unmodifizierte Komposit-Nanoröhre mit ihrer glatten Wandstruktur. (b) REM-Bild von Au-Komposit-Nanoröhren, die auf einem Si-Plättchen für 30 min an Luft auf 250 °C erhitzt wurde. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.	160
6.1	Übersichtstabelle zu den wichtigsten in dieser Arbeit vorgestellten stromlosen Abscheidungsbadern, geordnet nach dem zu Grunde liegenden Metall und dessen Gruppe im Periodensystem. Aufgeführt sind neben der jeweiligen Synthesestrategie die Hauptkomponenten der Abscheidungsbadern (Schwarz: Metallkation; Rot: Ligand / Adsorbatbildner; Blau: Reduktionsmittel). Mit einem Stern markierte Bäder sind für die Metallisierung nichtaktivierter Substrate besonders geeignet.	163
6.2	Syntheschema zur Durchführung stromloser Metallisierungsreaktionen unterschiedlicher Nukleationsselektivität. Pfad 1a zeigt eine aktivierungsfreie stromlose Abscheidung, bei der das Substrat ohne Vorbehandlungsschritt beschichtet wird. Dieser Reaktionstyp kann auch zur Aufbringung von Keimen für eine nachfolgende stromlose Abscheidung verwendet werden (Pfad 1b). Zu einem mit Pfad 1a vergleichbaren Endprodukt führt die Kombination eines vollständig aktivierten Substrats mit einer Abscheidung, die lediglich auf katalytischen Oberflächen stattfindet (Pfad 2). Durch die Verbindung einer solchen stromlosen Abscheidung konventioneller Reaktivität mit partiell aktivierten Substraten sind strukturierte Metallfilme zugänglich (Pfad 3). Die in Pfad 1 dargestellte Reaktionsvariante besitzt die hierfür notwendige Abscheidungsselektivität nicht.	165
6.3	REM-Aufnahmen metallischer Nanoröhren, die von Knochenzellen überwachsen wurden. (a) Au-Nanoröhren. (b) Pt-Nanoröhren.	166
6.4	REM-Aufnahmen templatbefreier, freistehender Nanoröhrennetzwerke. (a,b) Ni-B-Nanoröhren. (c,d) Ag-Nanoröhren. (e,f) Au-Nanoröhren.	167
6.5	Photographie eines mit einer Pinzette gehaltenen, freistehenden, aus der Templatmatrix herausgelösten Pt-Nanoröhrennetzwerks von 30 µm Dicke.	168
6.6	REM-Aufnahmen stromfrei dekorierter, elektrochemisch erzeugter Nanodrähte. Die von den entsprechenden Nanoröhrensynthesen bekannten Filmmorphologien sind gut zu erkennen (vgl. Kapitel 5.3 und 5.7). (a) Ag-beschichtete Au-Nanodrähte (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Dr. Ina Alber, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Materialforschung). (b) Ni-beschichtetes Pt-Nanodraht-Netzwerk (in Zusammenarbeit mit Dr. Markus Rauber, TU Darmstadt, Materialanalytik).	169

6.7	REM-Bilder der durch Ni-Beschichtung erhaltenen Membranen. (a) Mit Ni bewachsene Kohlenstofffaser einer Gasdiffusionslage. (b) Vergrößertes Bild des Ni-Oberflächenfilms aus (a). Man beachte die für reines Ni typische, stachelige Filmstruktur (vgl. Kapitel 5.3). (c) Nach Pyrolyse einer Ni-Kohlenstoffmembran erhaltenes Röhrengeflecht. (d) Vergrößerte Aufnahme einer Röhrenöffnung aus (c).	169
6.8	Stromlos mit metallischen Nanopartikeln beschichtete, magnetische Trägerpartikel. In der Summe wurden multifunktionale Partikel erhalten, die in der Nitrophenolreduktion ein hohes katalytisches Potential zeigten und die problemlos magnetisch vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden konnten.	170

Tabellenverzeichnis

5.1	Leistungszahlen verschiedener Katalysatorsysteme in der amperometrischen Peroxid-Detektion.	94
5.2	Zusammenfassung der XPS-Speziation der Ni-Nanoröhren.	98
5.3	Lage der Maxima der Oxidationsströme verschiedener nanostrukturierter Ni-Katalysatoren in der Ethano- loxidation.	105
5.4	Vergleich der Aktivität der Pd-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion mit anderen nanostrukturierten Pd-Katalysatoren.	113
5.5	Leistungsdaten der in der Methanoloxidation eingesetzten Pt- bzw. Pt-Ru-Katalysatoren.	124
5.6	Komplexbildungskonstanten des Ag(I) mit den in der stromlosen Abscheidung genutzten Liganden.	132
5.7	Standardpotentiale ausgesuchter Edelmetalle (ggf. in Anwesenheit von Chlorid) [248]. Die für die Aus- tauschreaktionen maßgeblichen Ag-Potentiale sind hervorgehoben.	136
5.8	Vergleich der Aktivität der Ag-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion mit anderen nanostrukturierten Ag-Katalysatoren.	140
5.9	Standardpotentiale des Redoxpaars Sulfit-Sulfat sowie ausgesuchter Au(I)-Komplexe.	141
5.10	Zusammenfassung der Aktivitäten der in dieser Arbeit vorgestellten metallischen Nanoröhren in der Nitro- phenolreduktion.	145
5.11	Vergleich der Aktivität der Au-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion mit anderen nanostrukturierten Au-Katalysatoren.	146
5.12	Standardpotentiale der relevanten Au(I)-Komplexe und daraus berechnete Komplexbildungskonstanten- verhältnisse zum Disulfitoaurat(I).	147
5.13	Zusammenfassung der XPS-Speziation der Metall-Dithiol-Komposite.	154



Abkürzungsverzeichnis

AAO	anodisiertes Aluminiumoxid (anodized aluminum oxide)
acac	Acetylacetonat
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
ALD	Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition)
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Gasadsorptionsmessung
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition)
DMAB	Dimethylaminoboran
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
en	Ethylendiamin
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Glaskohlenstoff (glassy carbon)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
IDA	Iminodiessigsäure
NLDFT	nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie (non-local density functional theory)
PC	Polycarbonat
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
py	Pyridin
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SERS	oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (surface enhanced Raman spectroscopy)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (standard hydrogen electrode)
SILAR	sequenzielle Adsorption und Reaktion von Ionenschichten (successive ionic layer adsorption and reaction)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)



1 Einleitung

1.1 Metallische Nanoröhren

Wenn von Nanoröhren gesprochen wird, sind zumeist die allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs gemeint, die - als aufgerollte Graphenschichten vorstellbar - in der Form hochmolekularer Röhren vorliegen [1]. Jedoch lassen sich nanoskalige Röhrenstrukturen auch aus einer Vielzahl anderer organischer und anorganischer Materialien herstellen [2–4]. Aufgrund ihrer vielseitigen funktionellen Eigenschaften sind metallische Nanoröhren eine wichtige Unterklasse dieses Strukturtyps.

An die Pionierarbeit von Martin [5], der in den 1990er Jahren mit der Nutzung harter Hohltemplate ein äußerst mächtiges Instrument zur Herstellung von Nanoröhren variabler Gestalt und Zusammensetzung entwickelt hat (siehe Kapitel 2.2.3 und 2.3.3), haben sich daher umfangreiche Forschungsbemühungen angeschlossen. Dabei haben sich ionenspurgeätzte Polymere [6] und anodisch oxidiertes, nanoporöses Aluminium (AAO) [7] als privilegierte Templattypen durchgesetzt. Obwohl beispielsweise mit Opfertemplaten [8], der Nutzung intrinsischer Anisotropie [9] oder feldassistierten Synthesen [10, 11] eine Vielzahl weiterer Zugänge besteht, ist die Abformung harter Template mit Metallfilmen nach wie vor der am häufigsten eingesetzte und weitaus universellste Fertigungsprozess für metallische Nanoröhren. Martin selbst untersuchte schwerpunktmäßig die Herstellung und Nutzung von Au-Nanoröhren [12]. Gemäß dem Bestreben der Nanotechnologie, eine möglichst umfassende Kontrolle über die atomare Struktur von Materialien zu erlangen [13], wurde die synthetische Genauigkeit und die Zahl der verfügbaren Metalle erweitert, um auf definierte Anwendungen ausgerichtete, maßgeschneiderte Eigenschaftskombinationen realisieren zu können. Von großer Bedeutung ist dabei die Möglichkeit, neben graduellen Verbesserungen auch völlig neue Eigenschaften erzielen zu können [13]. Die Fortschritte in der Herstellung metallischer Nanoröhren führten zu einer Welle erfolgreicher Implementierungen vor allem in den Bereichen der Mikrofluidik [14], Stofftrennung [12], Heterogenkatalyse [15] und Sensorik [12] (für eine umfangreiche Auflistung konkreter Anwendungsbeispiele siehe Kapitel 2.4).

Aufgrund des relativ geringen Alters dieser Disziplin wurden die vorhandenen Möglichkeiten jedoch bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Die umfassende Perspektive, die sich aus der großen Zahl der verbleibenden synthetischen Herausforderungen und der potentiellen Anwendungsfelder ergibt, war der Ausgangspunkt für die nachstehende Arbeit.

1.2 Die stromlose Metallabscheidung in der Nanotechnologie

Das Kernstück der Herstellung metallischer Nanoröhren nach Martin ist die stromlose Metallabscheidung. Diese Methode basiert auf der autokatalytischen, chemischen Reduktion von Metallkomplexen und führt auf geeigneten Substraten zum stetigen Wachstum metallischer Dünnschichten (siehe Kapitel 2.3.2). Traditionell wird die stromlose Abscheidung neben der Oberflächenveredlung makroskopischer Materialien (z.B. im Korrosionsschutz [16, 17] oder zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit [16, 18]) vor allem in der Herstellung leitfähiger Schichten eingesetzt [19]. Vorteile wie der geringe technische Aufwand, die gute Skalierbarkeit, die Erzeugung homogener Schichten auch auf komplex geformten Werkstücken und die Nutzbarkeit nichtleitender Substrate haben zu ihrem industriellen Einsatz beigetragen [16, 18–20]. Dieselben Faktoren begründen einen potentiell hohen Nutzen der stromlosen Metallabscheidung in der Erzeugung von Nanomaterialien. Jedoch sind die Anforderungen, die im Falle makroskopischer und nanoskopischer Strukturen an die Methode gestellt werden, höchst unterschiedlich.

Während die großtechnische Herstellung makroskopischer Strukturen auf hohe Reaktionsraten angewiesen ist, um Fertigungsprozesse in möglichst kurzer Zeit abzuschließen [19], verlagert sich in der Nanotechnologie der Anspruch hin zur Erzeugung extrem gleichmäßiger Metallfilme variabler Morphologie und geringer Dicke. Stromfrei erzeugte Nanostrukturen für den Einsatz in miniaturisierter Elektronik, Heterogenkatalyse oder Sensorik bestehen oft aus kostspieligen Metallen und sind für ihre Funktion auf hohe Strukturpräzision angewiesen [21]. Daher kommt in dieser Arbeit der Optimierung bestehender und der Entwicklung neuer stromloser Abscheidungsprozeduren, die für die Synthese komplexer metallischer Nanomaterialien geeignet sind, eine zentrale Bedeutung zu.

1.3 Motivation der Arbeit

Trotz der großen Zahl an Untersuchungen zur stromfreien Nanoröhrensynthese existieren weiterhin Probleme mit hohen Reaktionsraten [22], instabilen Abscheidungsbadern [16, 19] oder Beschränkungen bezüglich der verfügbaren Metalle. So lagen beispielsweise zu Beginn dieser Arbeit noch keine Berichte zur Herstellung von Nanoröhren aus katalytisch

hochrelevanten Metallen wie Pt oder Rh in Analogie zu Martins Protokoll vor. Ebenfalls sind mechanistische Arbeiten abseits der Au-Nanoröhrensynthese rar [22, 23]. Sogar in dieser am intensivsten beforschten Synthese wurde das Abscheidungsbad abgesehen von Detailveränderungen nicht weiter optimiert. Auch wurde die Aktivierung ionenspurgeätzter Polymertemplate mit metallischen Nanopartikeln [5], die nachgelagerte stromlose Abscheidungen erst ermöglicht, bislang noch nicht systematisch erforscht.

An die vorhandenen, aber bisweilen fragmentierten Bemühungen anschließend, setzt sich diese Arbeit daher das Ziel, eine umfassend angelegte synthetische Betrachtung der stromfreien Herstellung metallischer Nanoröhren zu leisten und Lösungen für bekannte Probleme vorzuschlagen. Dabei sollen mechanistische Aspekte behandelt und rationale sowie verallgemeinerbare Strategien und Prinzipien aufgezeigt werden, um über die Aufzählung neuer Verfahren hinaus zu einem besseren Verständnis der stattfindenden Prozesse beizutragen und einen Nutzen für künftige Problemstellungen zu generieren. Sowohl die Optimierung bestehender Aktivierungs- und Abscheidungsprozesse als auch deren Neuentwicklung stand dabei unter der Absicht, das erstaunlich hohe Ausmaß der morphologischen Kontrolle, das in der Templatherstellung bereits realisierbar ist, für die Nanoröhrensynthese möglichst gut verfügbar zu machen. Während die Metallabscheidungen variiert wurden, blieb der Substrattyp auf ionenspurgeätzte Polymere als besonders vielseitigen Vertreter harter Template beschränkt. Um die Effektivität der erhaltenen Nanostrukturen zu demonstrieren, wurden punktuell Anwendungsexperimente aus allen oben erwähnten Hauptfeldern durchgeführt.

Diese Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. An die Einleitung schließt sich in Kapitel 2 eine Betrachtung der Grundlagen der Nanoröhrensynthese an. Dabei wird der Stand der Technik bezüglich der Herstellungsprozesse und Anwendungsfelder anhand aktueller Literatur übersichtsartig dargestellt. Auf die Ionenspurätzung von Polymeren und die stromlose Metallabscheidung als Grundpfeiler der hier angestellten Untersuchungen wird detailliert eingegangen. Nach der Beschreibung der wichtigsten experimentellen Prozeduren und Charakterisierungstechniken in Kapitel 3 folgt der Hauptteil der Arbeit, der in zwei Kapiteln die Ergebnisse der Vorbehandlung der Template (Kapitel 4) und der stromlosen Abscheidung der Nanoröhren sowie ihrer Anwendung (Kapitel 5) vorstellt und diskutiert. Zur besseren Übersicht wurde am Ende jedes Unterkapitels der beiden Ergebnisteile ein sich auf den jeweiligen Abschnitt beziehendes Zwischenfazit eingefügt. Kapitel 6 fasst schließlich die Kernresultate zusammen und ordnet sie in den wissenschaftlichen Kontext ein. Die Arbeit endet mit einem Ausblick auf interessante Folgearbeiten, der bereits erste Demonstrationsexperimente beinhaltet.

2 Herstellung und Implementierung metallischer Nanoröhren

2.1 Nanoröhren als Sonderfall eindimensionaler Nanomaterialien

Entsprechend der Definition der ISO (international organization for standardization) sind Nanomaterialien durch das Vorhandensein mindestens einer Raumdimension gekennzeichnet, die ein Ausmaß von ungefähr 1 nm bis zu einer Obergrenze von 100 nm aufweist [24]. Die untere Grenze ist nicht fest formuliert, um etwa Atome oder Moleküle als die Bausteine von Nanomaterialien von der Definition auszuschließen, während nicht klar gefasst ist, ob auch bei der oberen Grenze gewisse Abweichungen zulässig sind (der ursprüngliche ISO-Text für die Definition „nanoscale“ lautet: „Size range from approximately 1 nm to 100 nm“ [24]).

Bei Nanomaterialien wird zwischen nanostrukturierten Materialien, die zwar selbst nicht nanoskopisch, aber aus solchen Bausteinen aufgebaut sind, und Nano-Objekten unterschieden (Abb. 2.1) [24]. Letztere erfüllen bereits für sich genommen das Definitionskriterium. Es ist zu beachten, dass diese Kategorien teilweise überlappen, da Nano-Objekte selbst nanostrukturiert sein können. Nano-Objekte werden anhand der Zahl der verbleibenden makroskopischen Dimensionen in weitere Unterkategorien eingeteilt. Diese Klassifikation ergibt nulldimensionale Objekte, die näherungsweise punktförmige Strukturen darstellen, eindimensionale Objekte, unter die Nanoröhren, -drähte und -stäbe fallen, sowie zweidimensionale Objekte wie z.B. Plättchen. Weiterhin können aus nanoskopischen, niederdimensionalen Bausteinen räumliche Überstrukturen aufgebaut werden, z.B. Netzwerke oder parallele Anordnungen, die aus Nanodrähten bestehen [25].

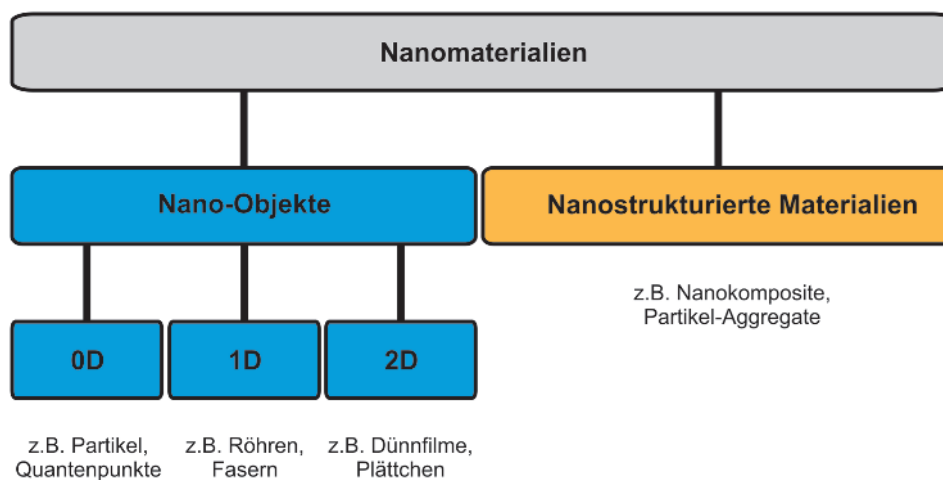


Abbildung 2.1.: Schema zur Klassifikation von Nanomaterialien.

Im Detail sind diese Kriterien aber nicht immer eindeutig. Der obigen Definition entsprechend können Nanoröhren als quasi-eindimensionale Hohlstrukturen verstanden werden, die lediglich in einer Raumrichtung, und zwar der Röhrenlängsachse, eine Ausdehnung von über 100 nm besitzen. Allerdings sind auch andere Interpretationen denkbar. So kann neben dem Röhrendurchmesser auch die Wandstärke der Strukturen betrachtet werden. Wird hingegen der im Inneren der Röhre verbleibende Hohlraum als Maßstab angelegt, wird die Definition unabhängig von den vorgenannten Größen. Weiterhin kann man sich Nanoröhren auch als nanostrukturierte Materialien vorstellen, deren verschiedene Strukturparameter zwar 100 nm übersteigen, die aber beispielsweise nanokristallin sind. Voraussetzung ist in allen Fällen ein gewisses Aspektverhältnis ($\text{Länge} > \text{Durchmesser}$), um Röhren von verwandten Morphologien wie z.B. Ringen abzugrenzen. Da in dieser Arbeit stets mindestens einer der obigen Punkte erfüllt ist (bzw. auch andere durch geeignete Wahl der Abscheidungsdauer (Wandstärke) und / oder des Templates (Röhrendurchmesser) realisiert werden können), wird der Einfachheit und Konsistenz wegen durchgehend von Nanoröhren gesprochen, auch wenn andere Bezeichnungen (z.B. nanostrukturierte Mikroröhren) ebenso möglich sind.

2.2 Synthetische Zugänge

Die meisten anorganischen Nanoröhren bestehen aus Materialien, die eine anisotrope, flächige Kristallstruktur aufweisen (z.B. C, MoS_2 , WS_2 , CdS, BN [2, 26]). Daraus leitet sich eine intrinsische Tendenz zur Ausformung von Röhrenstrukturen als „aufgerollten“ Kristallschichten ab (Abb. 2.2). Solche Röhren sind thermodynamisch zwar gegenüber dem Idealkristall mit seinen von Seiten der Gitterenergie global optimierten Atompositionen benachteiligt, aber nicht so stark, dass sie nicht über Nichtgleichgewichtsprozesse zugänglich wären (vgl. die Herstellung von C-Nanoröhren durch Bogenentladung [1]).

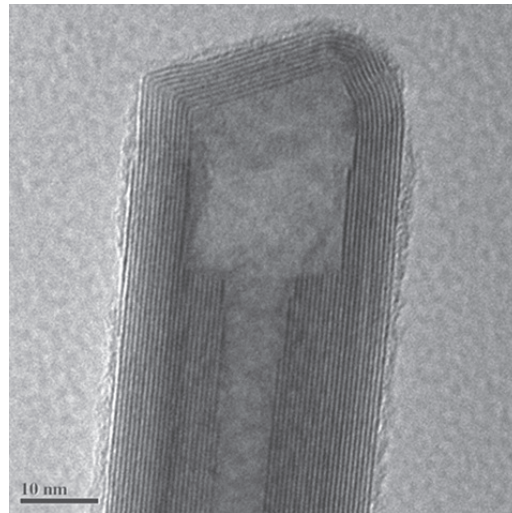


Abbildung 2.2.: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme einer aus dem Schichtmaterial MoS_2 aufgebauten anorganischen Nanoröhre. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [MoS₂ Fullerene-Like Nanoparticles and Nanotubes Using Gas-Phase Reaction with MoCl₅, F. L. Deepak, A. Margolin, I. Wiesel, M. Bar-Sadan, R. Popovitz-Biro und R. Tenne, NANO: Brief Reports and Reviews, Vol. 1, No. 2 (2006), 167-180]. Copyright (2006) World Scientific Publishing Company.

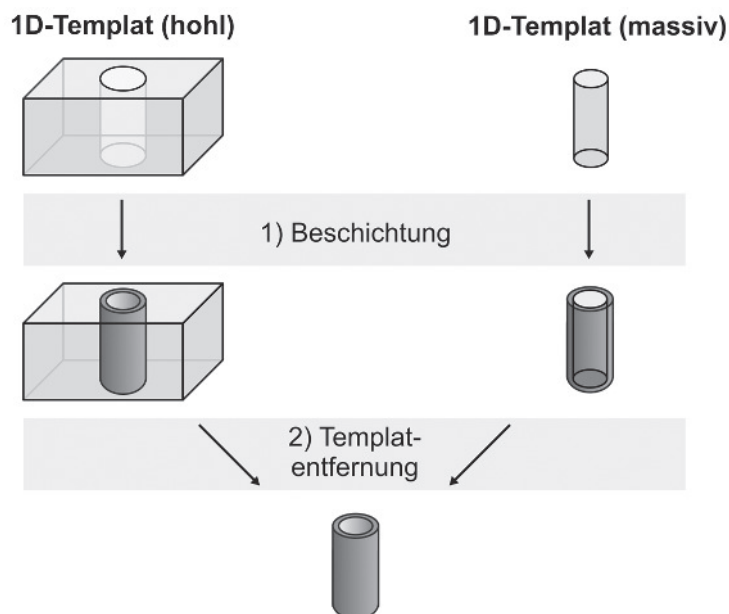


Abbildung 2.3.: Schema zur Nutzung von eindimensionalen Hohl- und Massivtemplaten zur Herstellung metallischer Nanoröhren.

Im Gegensatz dazu findet bei Metallen mit ihren oft hochsymmetrischen Kristallstrukturen keine spontane Röhrenbildung statt. Eine Ausnahme stellt die hydrothermale Synthese von Bi-Nanoröhren dar, die aber ein in einer Schichtstruktur kristallisierendes Metall verwendet [9]. Auch metallische Nanodrähte mit ihrer verwandten Morphologie können durch

die Nutzung intrinsischer Anisotropie erzeugt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese ultradünner Au-Nanodrähte durch die Reduktion von Komplexketten, die durch aurophile Wechselwirkungen vorstrukturiert werden [27]. In seltenen Fällen ist es möglich, das anisotrope Röhrenwachstum zu erzwingen. Dies wurde durch die E-Feld-assistierte Herstellung von Ag-Nanoröhren auf einem Ag-kontaktierten RbAg_4I_5 -Film gezeigt [10]. Für die Herstellung metallischer Nanodrähte stehen einige Syntheserouten zur Verfügung [28], in denen das eindimensionale Wachstum durch Oberflächenaktiva [8, 29], die gerichtete Erstarrung segregierender Eutektika [30] oder spezielle Kombinationen von Reduktions- und Oxidationsmitteln [31] induziert wird. Erwähnenswert ist ebenfalls eine äußerst kreative Arbeit von Mei et al., in der die Spannung dünner Schichten genutzt wird, um durch deren gezielte Aufrollung Mikro- und Nanoröhren aus verschiedenen metallischen und nichtmetallischen Materialien zu erzeugen [32].

In aller Regel wird die Morphologie metallischer Nanoröhren aber extrinsisch durch Template vorgegeben (Abb. 2.3). Diese Strukturen greifen durch ihren eigenen Raumanspruch in die Formgebung ein. Die Produkte solcher Synthesen sind Negative der Templatform. Um zu Röhren zu gelangen, müssen also eindimensionale Strukturen mit einem Metallfilm bedeckt werden. Entweder können massive Template verwendet und anschließend selektiv entfernt werden, oder es kommen Template mit eindimensionalen Hohlstrukturen zum Einsatz, die unvollständig ausgefüllt werden. Template können entsprechend ihrer Beteiligung an der Reaktion (aktiv, passiv) und ihres Aggregatzustands (weiche Materie, Festkörper) kategorisiert werden. Der zweiten Systematik folgend, wird im Unterkapitel 2.2.1 die Nutzung weicher Template zur Herstellung metallischer Nanoröhren besprochen, in den Unterkapiteln 2.2.2 und 2.2.3 die Nutzung harter Template.

2.2.1 Weiche Template

Diese Templatklasse umfasst Materialien, die sich zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand befinden. Eine wichtige Gruppe dieser Materialien sind Flüssigkristalle [33]. So wurden lyotrope Flüssigkristalle, die zylindrische Micellen ausbilden, für die Herstellung von sehr schmalen und wohldefinierten Ag-, Pd- und Pt-Nanoröhren eingesetzt (Abb. 2.4) [34].

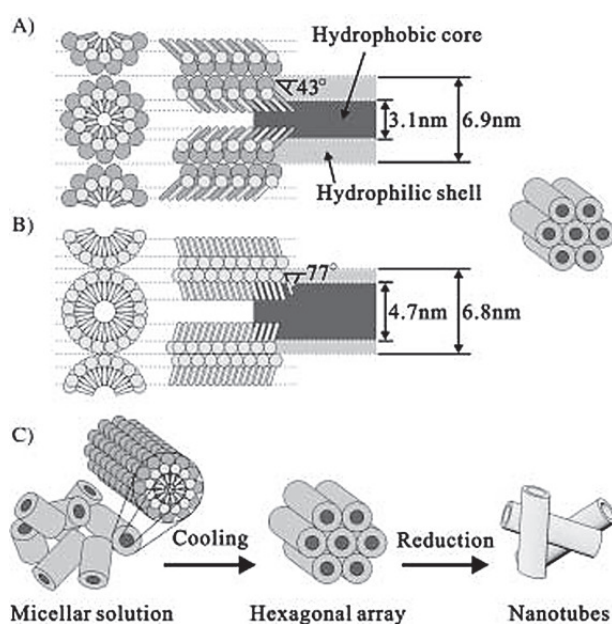


Abbildung 2.4.: Schematische Modelle zur Ausbildung metallischer Nanoröhren in hexagonal geordneten Micellen in lyotropen Flüssigkristallen. (a,b) Struktur der genutzten Micellen. (c) Nanoröhren-Bildung durch Reduktion von in den hydrophilen Regionen eingelagerten Edelmetallionen. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri und S. Uoyama, *Angew. Chem.* 116 (2004), 230-234]. Copyright (2004) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Neben der direkten Herstellung metallischer Nanoröhren werden Flüssigkristalle oft in Kombination mit harten Template verwendet (doppelte Templatierung). Dabei wird die Röhrengestalt durch die harten Template vorgegeben, während die Flüssigkristalle den darin erzeugten Metallfilmen Mesoporen aufprägen (Abb. 2.5) [35, 36].

Neben Flüssigkristallen sind Gele die zweite wichtige Klasse weicher Template. So konnten Ni-Nanoröhren durch stromlose Beschichtung von selbstordnenden Fasern aus Azopyridin-Carbonsäuren erhalten werden [37]. Auf ähnlichem Weg wurden Ag-Nanoröhren durch Reduktion von Ag-Kationen, die an eindimensionale Stränge eines Bolaamphiphils gebunden waren, synthetisiert [38]. Ist das Gelnetzwerk verzweigt, werden durch Metallisierung ebenfalls verzweigte

Röhrenstrukturen erhalten, wie es in der Herstellung von Au-Nanoröhren mit Hilfe von Polyvinylpyrrolidon- (PVP-) [39] und Citratester-Templaten [40] gezeigt wurde (Abb. 2.6). Eine Besonderheit des Citrats ist seine doppelte Rolle als Strukturgeber und Reduktionsmittel, es kann als aktives weiches Templat bezeichnet werden. Eine ähnliche Route ging von Cellulose-Hydrogelen aus, die zunächst durch überkritische oder Gefriertrocknung in Aerogele überführt wurden, um dann mittels ALD (atomic layer deposition) und Templat-Pyrolyse zu monolithischen Röhrenstrukturen umgesetzt zu werden [41]. Interessant ist hierbei, dass ein weiches organisches Templat vor der Abscheidungsreaktion in ein hartes umgewandelt wurde.

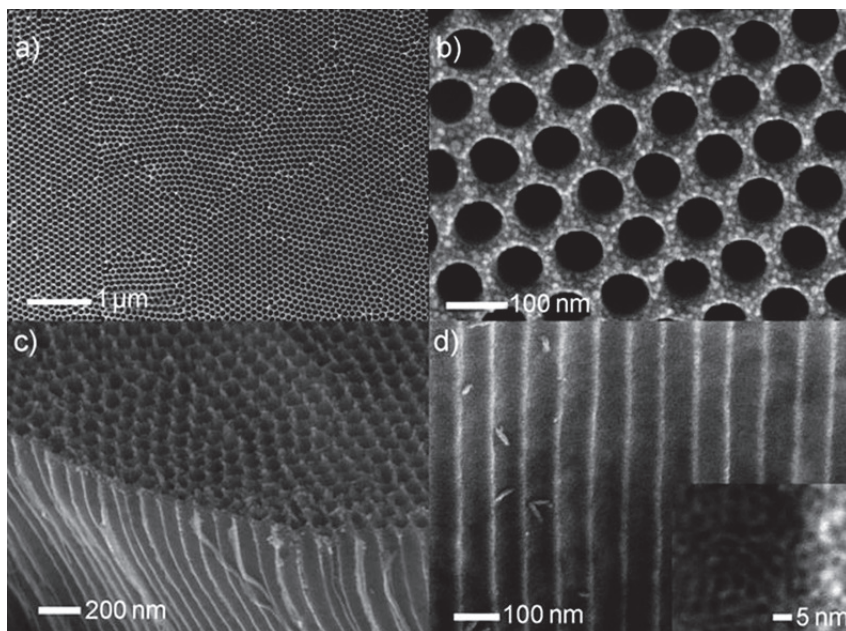


Abbildung 2.5.: REM-Aufnahmen geordneter, hierarchisch poröser Pt-Membranen, die durch Reduktion einer flüssigkristallinen Lösung in invertierten AAO-Templaten erhalten wurden. **(a)** Aufsicht auf die Oberfläche. **(b)** Höher aufgelöstes Bild in Aufsicht auf die Oberfläche. **(c)** Seitliche Sicht auf die Membran. **(d)** Bild eines Querschnitts; die hochauflösende Einfügung zeigt eine Porenwandung. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [X. Zhang, W. Lu, J. Dai, L. Bourgeois, N. Hao, H. Wang, D. Zhao und P. A. Webley, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010), 10101-10105]. Copyright (2010) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

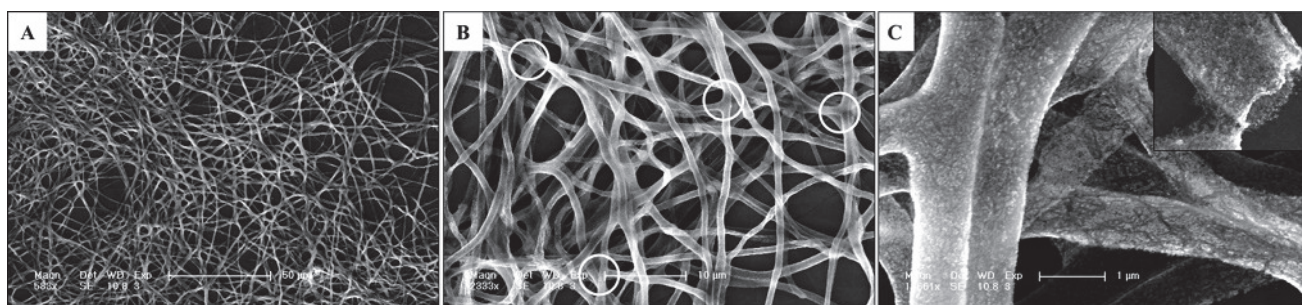


Abbildung 2.6.: REM-Aufnahmen von citrattemplatierten Au-Nanoröhren. In der mittleren Vergrößerung sind Verzweigungsstellen markiert. Zur besseren Raumnutzung wurde die Abbildung in Querformat umgewandelt. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [T. Wang, R. Zheng, X. Hu, L. Zhang und S. Dong, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), 14179-14185]. Copyright (2006) American Chemical Society.

2.2.2 Harte Massivtemplate

Es steht eine große Vielfalt an harten Templaten zur Verfügung, die in der Nanoröhrensynthese zum Einsatz kommen. Gemäß der in Abschnitt 2.2 vorgestellten Klassifikation können diese in Faser- und Hohlstrukturen unterteilt werden. Zunächst werden die massiven eindimensionalen Template behandelt.

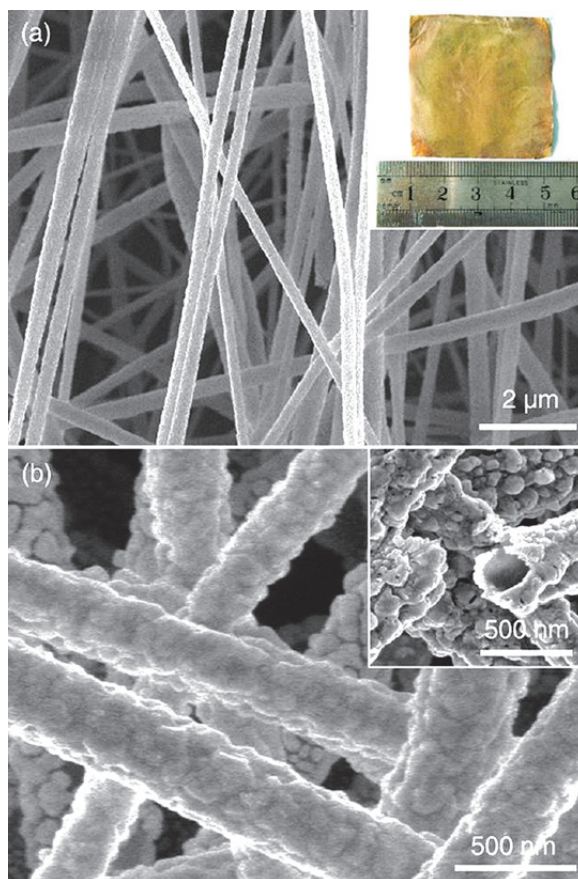


Abbildung 2.7.: REM-Aufnahmen von Ag-Nanoröhren, die durch Kathodenzerstäubung auf elektrogesponnene Polymerfasern abgeschieden wurden. Die Einfügung in a) zeigt eine Photographie des freistehenden Ag-Nanoröhrenfilms. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [H. He, W. Cai, Y. Lin und Z. Dai, *Langmuir* 27 (2011), 1551-1555]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Ein verbreiteter Zugang zu polymeren Fasertemplaten ist das Elektrosponnen [42]. Dabei wird eine Polymerlösung in einer Kanüle durch Anlegen einer Hochspannung beschleunigt und zu dünnen Fäden ausgezogen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden so Fasermatten erhalten. Durch Metallisierung dieser Template (Kathodenzerstäubung [43, 44] bzw. Kathodenzerstäubung in Kombination mit elektrochemischer Metallabscheidung [45]) wurden Ag- [43, 44], Cu-, Cu-Ni- [45] bzw. Au-, Au-Pd-, Pd-, Pt- und Ni-Nanoröhren [44] hergestellt (Abb. 2.7). Die stromlose Metallisierung von elektrogesponnenen Polymerfasern wurde zur Erzeugung von Ag- [46, 47], Au-, Cu- und Ni-P-Nanoröhren [48] genutzt, die durch Pyrolyse vom Templat befreit werden konnten. Die Beimengung von HAuCl_4 zur Spinnlösung führte nach Behandlung der Fasern mit NaBH_4 zur Ausbildung von Nanopartikeln, die die stromlose Abscheidung von stark aufgerauten Au-Filmen ermöglichten [49]. Verwandte, aber deutlich größere Strukturen sind durch Metallisierung kommerziell erhältlicher Polymerfasern zugänglich. So konnten z.B. Ni-, Cu- [50] und Ag-Filme [51] stromfrei auf Polyethylenterephthalat-(PET-) [50] und Aramid-Fasern [51] abgeschieden werden. Auch Block-Copolymere können eine gespinnartige Struktur aufweisen und als Template für die Nanoröhrensynthese genutzt werden [52].

Neben Polymerstrukturen stehen passive faser- oder drahtförmige Template auch aus verschiedenen anderen Materialien zur Verfügung. Als vier unorthodoxe Beispiele können Na_2SO_4 -Nanodrähte [53], hydrothermal durch Glucosezersetzung mit Kohlenstoff ummantelte Te-Nanodrähte [54], Tabakmosaikviren [55, 56] und gentechnisch modifizierte Flagellatenproteine [57] genannt werden. Diese Strukturen wurden mit Au [53], Ag und Au [54], Pt [55] und verschiedenartigen metallischen Nanopartikeln [57] bedeckt.

Opfertemplate

Viele harte, eindimensionale Template wirken jedoch als Reduktionsmittel aktiv an der Metallabscheidung und damit der Röhrenbildung mit. Da das Templat durch die stattfindende Redoxreaktion (zumindest teilweise) verbraucht wird, spricht man auch von Opfertemplaten. Oft sind dies Austauschreaktionen zwischen einem edleren und einem unedleren Metall. Dominiert wird dieses Feld von Ag-Nanodrähten, die nasschemisch in einem formkontrollierten Polyolprozess mit Hilfe

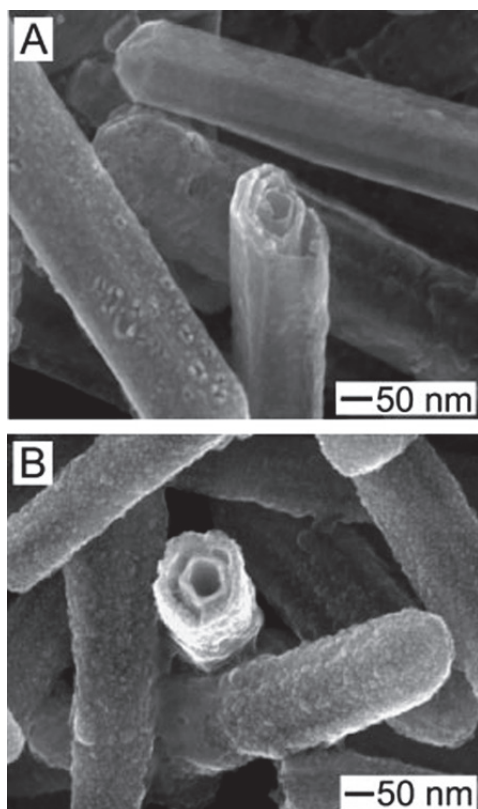


Abbildung 2.8.: REM-Aufnahmen von mehrwandigen Nanoröhren mit pentagonalem Querschnitt, erhalten durch Edelmetall-Zementation auf Ag-Nanodrähten. **(a)** Dreischalige Ag-Au-Nanoröhren. **(b)** Zweischalige Nanoröhren, deren innere Wände aus Ag-Au und deren äußere Wände aus Ag-Pd bestehen. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [Y. Sun und Y. Xia, Adv. Mater. 16 (2004), 264-268]. Copyright (2004) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

von PVP erzeugt werden [8]. Da die Ag-Nanodrähte fünfkantig facettiert sind, resultieren bei gegebenem Formerhalt C_5 -symmetrische Nanoröhren, wie es Xia für den Austausch mit HAuCl_4 gezeigt hat (Abb. 2.8) [58]. Durch stromfreies Aufwachsen einer Ag-Schicht auf diese Röhren und einen erneuten Au-Austausch gelang sogar die Herstellung mehrwandiger Nanoröhren. Im Gegensatz zu Au blieb die facettierte Struktur bei der Reaktion der Ag-Strukturen mit Pd nicht erhalten. Als mögliche Ursache wurde die verglichen mit dem Paar Ag-Au stärker abweichende Gitterkonstante des Paares Ag-Pd angegeben, die epitaktisches Wachstum erschwert [58]. Neben Au- [58–60] und Pd- [58, 61] wurden mit Ag-Nanodraht-Opfertemplaten auch Pt-Nanoröhren [15, 62, 63] und multimetallische Strukturen synthetisiert (z.B. in den Kombinationen Pd-Pt [63, 64] oder Pt-Au [65]). Zu bemerken ist, dass das Ag durch den Austausch oft nicht vollständig entfernt wird, sondern als Legierungsbestandteil in den Röhren verbleibt [58, 60, 61, 66, 67]. Ist die thermodynamische Triebkraft des Metallaustausches zu gering, kann die Nobilität des Ag durch Zusatz von Halogeniden gesenkt werden [62, 68], wie es z.B. in der Herstellung von Rh-Nanoröhren in iodidhaltiger Lösung angewandt wurde [68].

Ag-Nanodraht-Opfertemplate werden aber nicht nur lösungsschemisch erzeugt, sondern auch in Hohltemplaten abgeschieden. Die Nutzung dieses Templat-Grundtyps wird in Kapitel 2.2.3 beschrieben. Neben der in Abschnitt 2.2.1 erwähnten Methode der doppelten Templatierung ist dies ein weiteres Beispiel für die vielfältigen Möglichkeiten, die sich aus der Kombination mehrerer Templatetechniken ergeben. So wurden durch Zementation von Au auf Ag-Nanostäben, die elektrochemisch in ionenspurgeätztem Polycarbonat (PC) abgeschieden wurden, nach Entfernung des verbleibenden Ag-Kerns mit konzentrierter Ammoniaklösung Ag-Au-Nanoröhren erhalten, deren Au-Gehalt und Porosität durch die Konzentration des HAuCl_4 in der Reaktionslösung eingestellt werden konnte [66]. Eine innovative Synthese unterbrochener Röhren wurde von Mirkin vorgestellt [67]. Ausgangspunkt waren hierbei elektrochemisch in anodisiertem Aluminiumoxid abgeschiedene, segmentierte Ni-Ag-Drähte. Durch Reaktion mit HAuCl_4 wurden selektiv auf den Ag-Segmenten Au-Ringe abgeschieden. Das Ni konnte mit HCl, das in den Drähten und dem ausgetauschten Material verbleibende Ag durch Ätzung mit HNO_3 entfernt werden, was zur Bildung poröser Au-Ringe führte. Wurde vor der Auflösung der Drähte mittels CVD eine SiO_2 -Schicht auf die Strukturen aufgebracht, konnte die durch die Drahtsegmentierung vorgegebene Anordnung der Au-Ringe in einer tragenden Röhrenstruktur konserviert werden (Abb. 2.9). Es ist ebenfalls

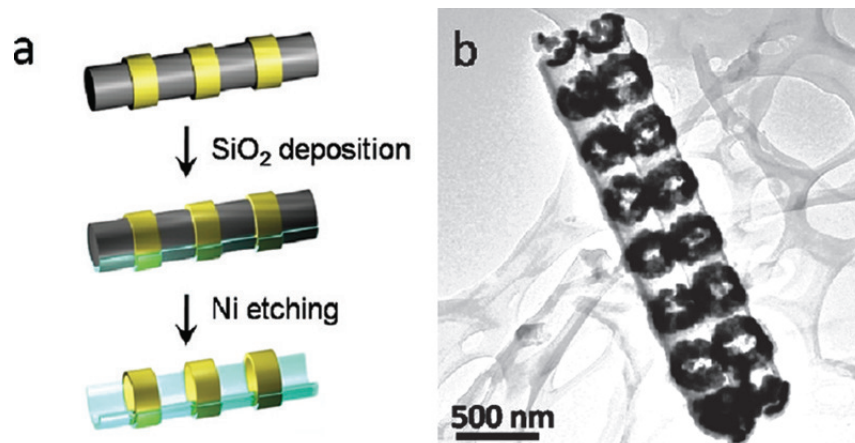


Abbildung 2.9.: (a) Schema der Herstellung von Au-Ring-Nanoröhren. (b) TEM-Aufnahme der so erhaltenen Strukturen. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [C. Liusman, S. Li, X. Chen, W. Wei, H. Zhang, G. C. Schatz, F. Boey and C. A. Mirkin, ACS Nano 4 (2010), 7676-7682]. Copyright (2010) American Chemical Society.

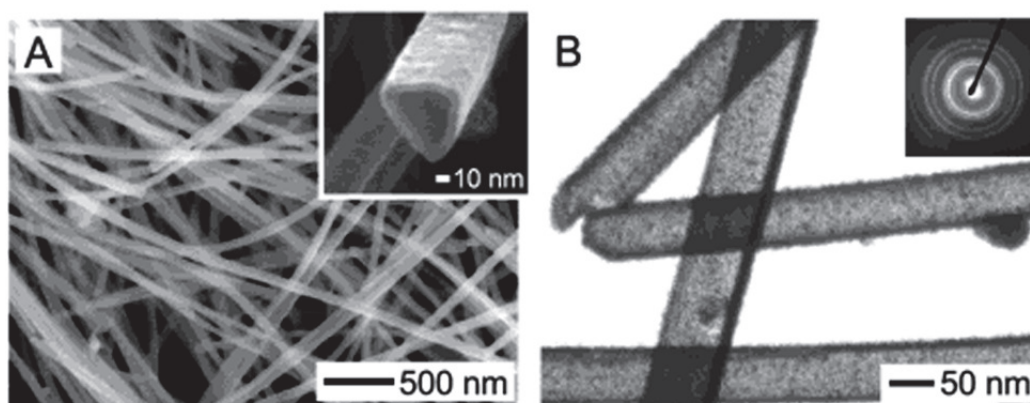


Abbildung 2.10.: (a) REM-Aufnahmen von Se-templatierten, trigonalen Pt-Nanoröhren. (b) Korrespondierende TEM-Aufnahme und Elektronenbeugungsbild, das mit nanokristallinem Pt erklärt werden kann. Mit Erlaubnis gekürzt nachgedruckt aus [B. Mayers, X. Jiang, D. Sunderland, B. Cattle und Y. Xia, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 13364-13365]. Copyright (2003) American Chemical Society.

möglich, eindimensionale Opfertemplate aus niederdimensionalen Untereinheiten aufzubauen, wie es mit der Synthese von Au-Nanoröhren durch Zementation auf magnetisch zu Ketten assemblierten Co-Nanopartikeln gezeigt wurde [11].

Neben Metallen wurden auch eindimensionale Strukturen aus anderen Materialien als Opfertemplate verwendet. Hervorzuheben ist der Gebrauch der Halbmetalle Se und Te in ihrer trigonalen Modifikation, die durch Reduktion wässriger Salzlösungen in Form kristalliner Nanodrähte zugänglich sind [54, 69–71]. Die Template wurden durch Reaktion mit Pt-Salzen metallisiert [69–71]. Verbleibendes Se konnte aufgrund seines geringen Schmelzpunkts (220.5 °C) durch einfache Temperaturbehandlung verdampft oder alternativ chemisch mit Hydrazinhydrat entfernt werden (Abb. 2.10) [69]. Allerdings ist die Verwendung des Begriffs „Opfertemplat“ in der Literatur nicht einheitlich. So wurden oxidische Nanostrukturen wie ZnO- [72–74] oder MgO-Nanodrähte [75], die in der Nanoröhrensynthese zum Einsatz kamen, auch als Opfertemplate bezeichnet, obwohl diese keine aktive Rolle in der Metallreduktion besaßen.

2.2.3 Harte Hohltemplate

Hier wird eine Aufzählung der Nanoröhrensynthesen vorgenommen, die eindimensionale Hohlräume in massiven Körpern zur Strukturgebung nutzen. Im Gegensatz zu den vorigen Kapiteln beschränken sich die Verfahren zumeist auf zwei privilegierte Templattypen, nämlich AAO und ionensurgeätzte Polymere [76–78]. Die resultierende Einbettung der Nanoröhren in die Templatmatrix führt dazu, dass im Vergleich zu den weichen und den Faser- oder Drahttemplaten hochgeordnete Produkte oftmals sehr gut zugänglich sind.

Das vielleicht meistgenutzte Hohltemplat ist AAO [79], das bei geeigneten Herstellungsbedingungen über eine hohe Dichte zylindrischer, hexagonal geordneter Poren verfügt [7]. Interessanterweise bilden sich diese Porenanordnungen spontan durch Selbstordnung, der möglicherweise ein feldassistierter Korrosionsmechanismus (Migration von Al-Ionen durch die Oxid-Deckschicht zum Elektrolyten) zu Grunde liegt [80, 81]. Auch die Ausdehnung des Materials durch die Oxidation wurde als Ordnungsmechanismus diskutiert [82, 83]. Analog zu Al können auch einige andere Metalle durch Anodisation in poröse Oxide überführt werden (z.B. Ti [80], Ta [84] oder Ga [85]). Neben einer beschränkten Variation des Porendurchmessers kann die Röhrenform auch dynamisch variiert werden, z.B. durch Erzeugung verzweigter Poren [86] oder die örtliche Modulation der Oxidschichtdicke [87]. Nanokanäle enthaltende Metalloxidmembranen wurden auch zur Erzeugung analoger Polymerstrukturen durch doppelte Abformung genutzt. Dafür wurde zunächst mit einem Polytetrafluorethylen-Stempel ein Strukturnegativ des AAO-Templats hergestellt. Mit diesem mit Nanostäben besetzten Stempel wurden dann Polymerfilmen Poren aufgeprägt [88].

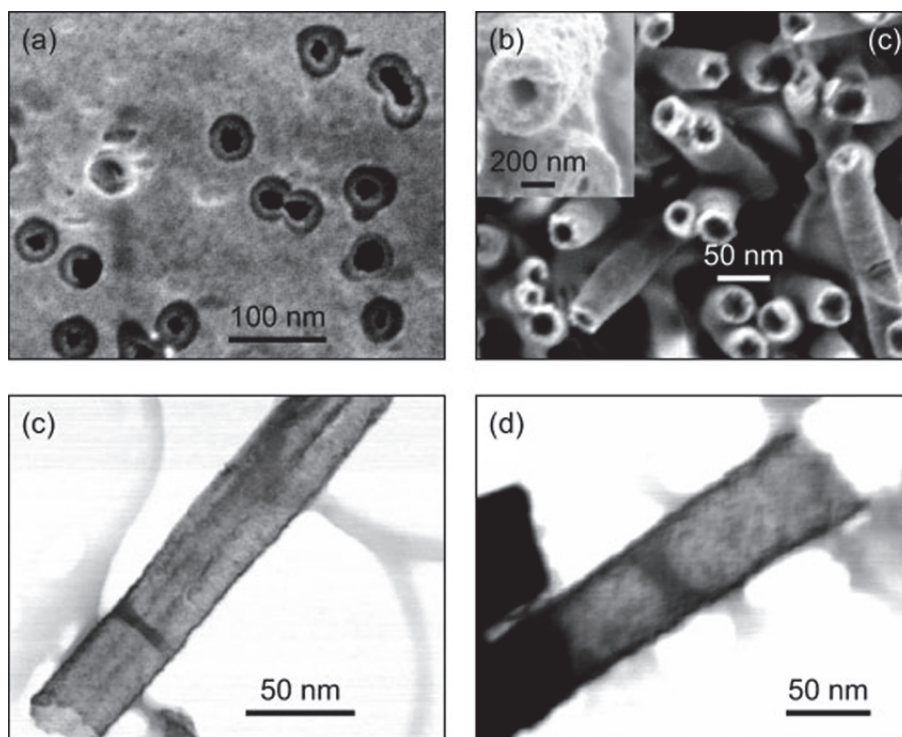


Abbildung 2.11.: Obere Bildzeile: REM-Aufnahmen von (a) templateeingebetteten und (b,c) freigelegten, elektrochemisch abgeschiedenen Co-Nanoröhren. Untere Bildzeile: STEM-Aufnahmen (c) einer extrem dünnwandigen Co-Nanoröhre und (d) eines Co-Nanodraht-Nanoröhren-Übergangs (STEM: scanning transmission electron microscopy). Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [L. Philippe und J. Michler, *Small* 4 (2008), 904-907]. Copyright (2008) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zur Herstellung metallischer Nanoröhren in diesen Templaten steht eine reichhaltige Auswahl an Synthesemethoden zur Verfügung. Häufig werden Metalle elektrochemisch abgeschieden (z.B. Pd [89], Pt [90], Cu [91], Au [92], Zn und Sn [93], Fe, Co [94] und Ni [94–96], segmentierte Röhren aus Au und Ni [97], Legierungsröhren aus Co-Cu [98] oder Co-Ni-Cu [91]). Allerdings besitzt diese Methode aufgrund des linearen Produktwachstums eine Tendenz zur Ausbildung von Drähten oder Mischstrukturen [90, 93, 95, 99, 100] (siehe Abb. 2.11) anstelle von Röhren (zur Konkurrenz von Röhren- und Drahtwachstum siehe auch Kapitel 2.3.3) und zeigt z.T. nur eine unvollständige Füllung der Poren [95]. Die Neigung zur Drahtbildung kann aber durch Begleitprozesse (z.B. Gasentwicklung [93, 100], Anreicherung von Metallkomplexen an den Wänden [89, 96, 101]), diffusive Reaktionskontrolle [94, 97], die Erzeugung von ringförmigen Kontakten an den Porenden [95] oder die Verankerung metallischer Keime an den Templatwänden [97] überwunden werden. Die Entstehung von Wasserstoff während der Elektroreduktion kann bei geeigneten Reaktionsbedingungen ebenfalls genutzt werden, um in den Aluminatemplaten durch stromlose Verkapselung der Gasblasen hohle metallische Nanopartikel zu erzeugen [102]. Werden durch die Abscheidung bimetallische Kern-Hülle-Drahtstrukturen erzeugt, können daraus Röhren durch selektives Entfernen des Kerns erhalten werden (z.B. Ni-Nanoröhren aus Ni-Cu-Drähten [101]; das Cu wurde aus den Nanostrukturen durch Anlegen eines oxidierenden Potentials im Abscheidungs elektrolyten entfernt). Eine allgemeine und effektive Strategie, die sich die hohe Viskosität des Lösungsmittels zur Einschränkung der Diffusion zu Nutze macht, ist die elektrochemische Abscheidung metallischer Nanoröhren aus einem DMSO-basierten (Dimethylsulfoxid),

nichtwässrigen Elektrolyten [103]. Neben der Herstellung diverser reinmetallischer Nanoröhren (Ag, Au, Pd, Pt [103]) konnte die Arbeitsgruppe um Yu ebenfalls die Synthese binärer (Ni-Pt [104], Cu-Pt [105]) und ternärer (Pd-Au-Cu [106]) Systeme demonstrieren.

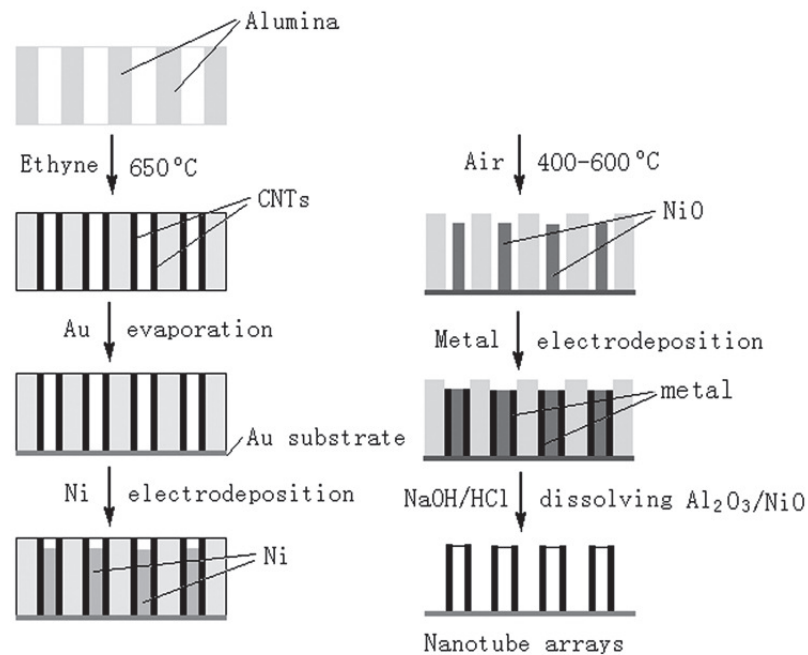


Abbildung 2.12.: Schema zur Synthese ultradünner metallischer Nanoröhren durch Mehrfachtemplatierung. Zur besseren Raumnutzung wurde die Grafik zweispaltig umgestaltet, die Synthese beginnt links oben. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [C. Mu, Y. Yu, R. Wang, K. Wu, D. Xu and G. Guo, Adv. Mater. 16 (2004), 1550-1553]. Copyright (2004) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

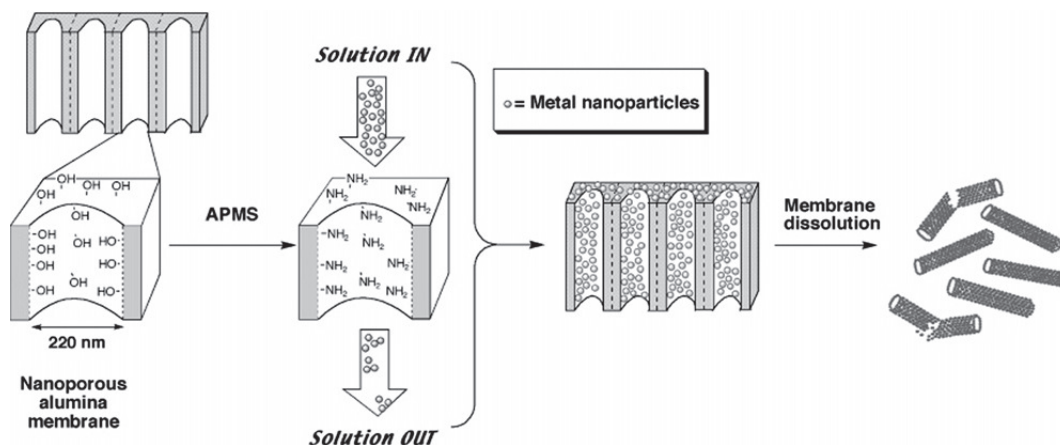


Abbildung 2.13.: Schema zur Herstellung metallischer Nanoröhren in AAO-Templaten durch Verankerung von Nanopartikeln. Mit Erlaubnis nachgedruckt aus [T. Sehayek, M. Lahav, R. Popovitz-Biro, A. Vaskevich und I. Rubinstein, Chem. Mater. 17 (2005), 3743-3748]. Copyright (2005) American Chemical Society.

Die elektrochemische Abscheidung in AAO lässt sich auch als Instrument zur Mehrfachtemplatierung einsetzen, um zu hochdefinierten Röhrenstrukturen zu gelangen. Ein Ansatz geht von der Abscheidung leitfähiger Polymer-Nanodrähte aus, gefolgt von einer Aufätzung der Poren [107–109]. Die metallischen Röhren werden durch Auffüllung des um den Drahtkern entstandenen Hohlraums in einer zweiten elektrochemischen Abscheidung gebildet und können durch Auflösung des Polymers und des AAOs isoliert werden [107–109]. Ein komplexerer Prozess geht von der CVD-Beschichtung (chemical vapour deposition) des Templat mit Kohlenstoff aus, um dann Ni-Nanodrähte abzuscheiden [110]. Nach Thermolyse verbleiben NiO-Drähte und ein vom Kohlenstofffilm definierter, röhrenförmiger Freiraum. Erneute Elektro-

deposition in diesen modifizierten Templaten ermöglicht die Herstellung gleichförmiger metallischer Nanoröhren mit ultradünnen Wänden (Abb. 2.12). Eine ähnliche Route geht von AAO-Templaten aus, in denen zunächst durch Elektropolymerisation hydrophobe Polythiophen-Nanoröhren abgeschieden werden [111]. Diese kollabieren bei Kontakt mit wässriger Lösung und bilden im Innern der Templatporen stabförmige Strukturen, um die herum Au-Nanoröhren elektrochemisch abgeschieden werden können.

Obwohl der stromlosen Metallabscheidung nicht dieselbe Bedeutung zukommt wie der elektrochemischen, kann sie eingesetzt werden, um in AAO-Templaten Nanoröhren herzustellen, wie durch Martin gezeigt wurde [112]. Es folgten Arbeiten, in denen Ag- [113], Cu- [114–116], Co- und Ni-Röhren [115] erzeugt wurden. Durch Fällung aus einer reduktionsmittelfreien, basischen HAuCl_4 -Lösung bei erhöhter Temperatur gelang die Vergoldung von TiO_2 -Templaten [117], durch reduktive Fällung deren Palladierung [118]. Ein weiterer Zugang besteht in der Thermolyse von Metallpräkursoren (PdCl_2 [119], HAuCl_4 [120], $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [121]) innerhalb der Template. Auch die Verankerung vorsynthetisierter metallischer Nanopartikel an silanfunktionalisierten Wänden [122] konnte zur Nanoröhrensynthese genutzt werden (Abb. 2.13) [123], ebenso wie die Verdampfung von Sn [124]. Durch Sol-Gel-Prozesse in AAO-Templaten erzeugte Röhren konnten durch Reduktion mit H_2 in metallische Strukturen überführt werden [125].

Ionenspurgeätzte Polymertemplate stellen die zweite herausgehobene Klasse harter Template mit eindimensionalen Hohlstrukturen dar [6]. Obwohl kommerzielle Varianten erhältlich sind (z.B. Nucleopore®, Nucleopore™, Poretics®, Cyclopore™, ipPORE™), ermöglicht die eigenständige Herstellung eine weitaus höhere Kontrolle über die Flächendichte, Form und Orientierung der Poren. Im Gegensatz zu AAO-Templaten ist hier die stromlose Abscheidung die bei weitem am häufigsten eingesetzte Metallisierungsmethode. Da in den Kapiteln 2.3.1 und 2.3.3 ausführlich auf die Ionenspurätzung und die mechanistischen Besonderheiten der stromfreien Nanoröhrensynthese eingegangen wird, erfolgt an dieser Stelle lediglich eine kurze Aufzählung wissenschaftlicher Arbeiten aus diesem Bereich.

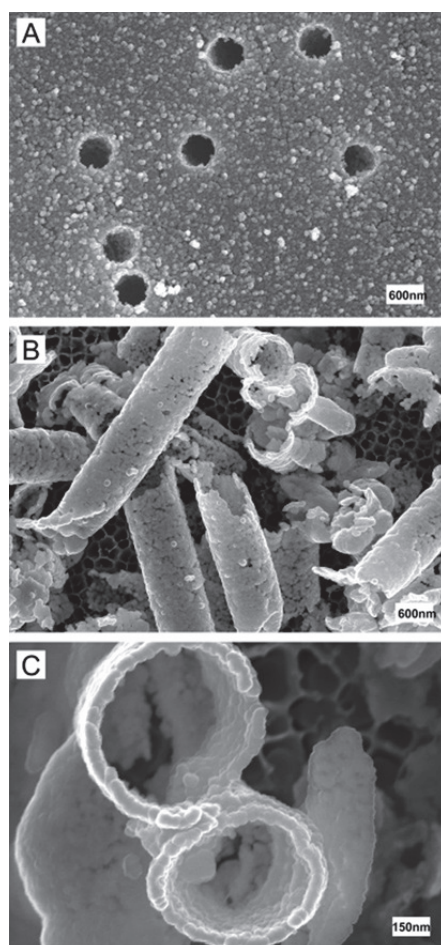


Abbildung 2.14.: REM-Aufnahmen von stromfrei in Polymertemplaten abgeschiedenen Pd-Nanoröhren. (a) Aufsicht auf das palladierte, ionenspurgeätzte Templat. (b,c) Templatbefreite Nanoröhrenfragmente. Mit Erlaubnis gekürzt nachgedruckt aus [S. Yu, U. Welp, L. Z. Hua, A. Rydh, W. K. Kwok, H. H. Wang, Chem. Mater. 17 (2005), 3445-3450]. Copyright (2005) American Chemical Society.

Martin publizierte im Anschluss an seine Pionierarbeiten [5, 126] zahlreiche Studien zu Au-Nanoröhren [12, 127–141], mit denen sich auch andere Arbeitsgruppen intensiv befassen [14, 22, 23, 142–149]. Von dieser starken Fokussierung wurde im Folgenden nur wenig abgewichen. Obwohl Martin die Möglichkeit der stromfreien Synthese von Ag-Nanoröhren schon frühzeitig demonstriert hat [126], blieb die Zahl der Berichte zu dieser Nanoröhrenklasse sehr beschränkt [144, 150], und synthetische Probleme wie geringe Badstabilität [150] oder hohe Reaktionsraten [144] konnten nicht ausgeräumt werden. Ebenso liegen - bis auf eine Arbeit zu stromfrei erstellten Pd-Nanoröhren - keine Prozesse für Platinmetalle vor (Abb. 2.14) [151]. Auch aus unedleren Metallen konnten Nanoröhren in Polymertemplaten erzeugt werden (Fe [152], Ni [153], Cu [154]). Die elektrochemische Metallabscheidung wird vermutlich aufgrund ihrer Tendenz zur Ausbildung von Draht-Röhren-Mischstrukturen [99, 100] und der besonderen Eignung der konkurrierenden Methode vergleichsweise selten eingesetzt, um in Polymertemplaten Nanoröhren zu erzeugen [99, 100, 155].

Vereinzelt werden auch andere Materialien wie z.B. Schichtsilikate verwendet, um ionenspurgeätzte Template für die Nanomaterialsynthese herzustellen [156]. Mit den in der Nanotechnologie vielfältig eingesetzten mesoporösen Silicatemplatten [157] sind nach dem besten Wissen des Autors bisher noch keine metallischen Nanoröhren hergestellt worden. Als Grund ist sehr wahrscheinlich die zu geringe Porengröße anzunehmen. Allerdings konnten darin durch chemische Reduktion dünne Nanodrähte aus Ag [158], Au [159], Ni und Cu [160] abgeschieden werden. Durch Auskleidung der Poren von AAO-Membranen mit mesoporösen Silica-Strukturen - ein weiteres Beispiel für die Effektivität mehrfacher Templatierung - konnten durch elektrochemische Abscheidung komplexe Nanodrahtanordnungen hergestellt werden [161].

2.3 Stromfreie Synthese metallischer Nanoröhren in Polymertemplaten

Dieses Kapitel behandelt mit der Ionenspurätzung von Polymeren und der stromlosen Metallabscheidung die beiden Kernmethoden, auf denen diese Arbeit aufbaut. Wie im letzten Abschnitt aus der Vielzahl der Forschungsarbeiten ersichtlich geworden ist, stellt diese Kombination von Templat- und Metallisierungsmethode einen der wichtigsten Zugänge zu metallischen Nanoröhren dar. Im Vergleich zu alternativen Prozessen verfügt diese Synthesroute bezüglich der Produktmorphologie und -zusammensetzung über eine ausgesprochen große Zahl an Freiheitsgraden. In Abb. 2.15 ist ein Übersichtsschema zu finden, das ausgehend von den unbestrahlten Polymerfolien die Schritte bis zur Bildung der Nanoröhren nachvollzieht.

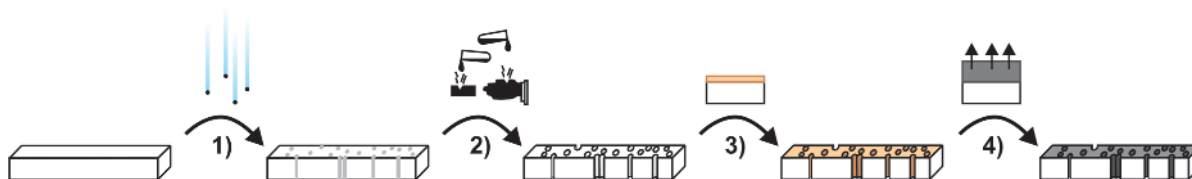


Abbildung 2.15.: Schema der stromlosen Nanoröhrensynthese in ionenspurgeätzten Polymertemplaten. **(1)** Die Schwerionenbestrahlung führt zur Ausbildung von Schadenszonen (Kapitel 2.3.1). **(2)** Durch selektive Ausätzung der Ionenspuren entstehen längliche Poren (Kapitel 2.3.1). **(3)** Die Templatoberfläche wird mit katalytisch aktiven Nanopartikeln bedeckt (Kapitel 2.3.2), um **(4)** homogene stromlose Abscheidungen durchführen zu können (Kapitel 2.3.2), mit denen die Nanoröhren erhalten werden (Kapitel 2.3.3).

Die vielseitigen Möglichkeiten, die Porenform durch die Bestrahlungs- und Ätzbedingungen der Polymertemplate anzupassen, werden im Unterkapitel 2.3.1 behandelt. Verglichen damit sind die strukturellen Variationen, die z.B. kolloidal synthetisierte Nanodraht-Opfertemplate oder elektrogenesponnene Polymerfasern zulassen, sowohl weitaus geringer als auch schwieriger und weniger direkt anzusteuern. AAO-Template können in vielen Punkten als komplementär zu den ionenspurgeätzten Polymeren aufgefasst werden. Ihre Vorzüge liegen in der apparativ einfacheren Herstellung sowie der hohen Dichte und Ordnung der Poren, die z.B. mit Verzweigungen auch einzigartige Struktur motive aufweisen können [86]. Insgesamt ist aber die Variabilität der Porenform in ionenspurgeätzten Polymeren als höher einzuschätzen. Neben der weitreichenden Einstellbarkeit der Struktur ist die mechanische Flexibilität ein zweiter wesentlicher Vorzug dieser Templatklasse.

Die stromlose Metallabscheidung, deren Grundlagen in Kapitel 2.3.2 behandelt werden, trägt mit ihrer hohen Flexibilität zur effektiven Nutzung der ionenspurgeätzten Polymertemplate bei. Neben dem ausgedehnten Umfang der verfügbaren Metalle (bzw. ihrer Kombinationen) ist die Möglichkeit hervorzuheben, die Nanostruktur und die Dicke der entstehenden Filme beeinflussen zu können. Diese Größen lassen sich z.B. bei Austauschreaktionen auf Opfertemplaten nicht in diesem Grad einstellen. Hier bestehen z.B. Limitierungen bezüglich der zementierbaren Metalle, der erreichbaren Filmdicke und der Röhrengestalt.

Da die stromfreie Synthese metallischer Nanoröhren in ionenspurgeätzten Polymertemplaten mit besonderen Anforderungen verbunden ist, wird im Kapitel 2.3.3 auf diese Spezifika eingegangen. Dazu gehört die Belegung der Polymere

mit metallischen Keimen, um die stromlose Metallabscheidung zu initiieren. Weiterhin werden grundlegende Probleme aufgeführt, die der Herstellung wohldefinierter Nanoröhren entgegenstehen. Diese Analyse stellt gleichzeitig den Ausgangspunkt für viele der Optimierungsstrategien dar, die im synthetischen Teil vorgestellt werden (Kapitel 4 und 5).

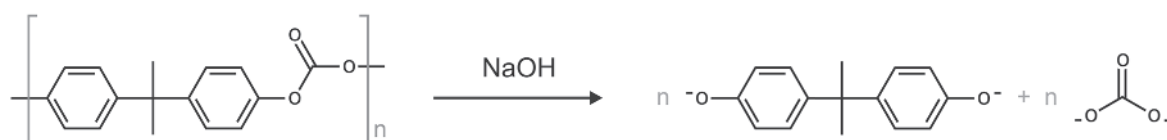
2.3.1 Ionenspurätzung von Polymeren

Die erste direkte Beobachtung von Ionenspuren in Festkörpern gelang 1959 Silk und Barnes mit der TEM-Untersuchung von mit Spaltfragmenten bestrahlten Schichtsilikaten [162]. Zunächst wurden Prozesse, in denen Ionenspuren selektiv ausgeätzt wurden, zur Sichtbarmachung von Bestrahlungsereignissen für analytische Zwecke benutzt (z.B. Altersdatierung, Dosimetrie, Uranerkundung [162]). Später schloss sich der Einsatz ionenspurgeätzter Polymermembranen als Filter an. Erst in den 1990er Jahren wurde damit begonnen, die schon lange bekannten porösen Polymere als Template in der Nanostruktursynthese einzusetzen [5, 6, 78]. In etwa zeitgleich erlebten auch Experimente zur Nutzung des selektiven Transports durch mittels Ionenspurätzung erhaltener (und gegebenenfalls modifizierter) Nanokanäle einen deutlichen Aufschwung [6, 163].

Obwohl es schwierig ist, genaue Aussagen über die in Polymeren während der Ionenbestrahlung stattfindenden Prozesse zu treffen, können doch wesentliche Mechanismen genannt werden [162]. Schnelle Schwerionen streifen bei Kontakt mit der Matrix in Abhängigkeit der Geschwindigkeit einen Teil (oder alle) ihrer Elektronen ab und treten mit dem sie umgebenden Medium zunächst über elektronische Wechselwirkungen in Kontakt. Typische kinetische Energien für die Templatsynthese liegen dabei im Bereich von 6-11 MeV pro Nukleon [78, 164] und können sich bei Ionen schwerer Elemente daher durchaus auf einige GeV pro Teilchen summieren. Angesichts der extremen Feldänderungen, die durch die Passage der schnellen und hochgeladenen Ionen verursacht werden, kommt es entlang der aufgrund der Trägheit der Ionen linearen Spuren zu ausgeprägten Ionisierungseffekten und dramatischen Energieüberträgen. Typische lineare Energietransfers liegen im Bereich von 10-20 keV pro nm [6, 164], was die chemische Bindungsenergie auf dieser Größenskala um ein Vielfachtes übersteigt. An die primären Anregungen und Ionisationen schließt sich eine Kaskade von Folgereaktionen an (z.B. Sekundärionisationen durch emittierte Elektronen, Kopplung verschiedener Anregungsformen, z.B. elektronische Anregungen und Schwingungen), die zu einer radialen Verteilung der deponierten Energie um die Ionenspur führen.

Dieser lokale hohe Energieübertrag führt bei Polymeren zu einer massiven Veränderung der chemischen Struktur. Als wichtige Prozesse können Amorphisierungen [164], Radikalbildung [165] (und dadurch auch Quervernetzung [6, 166]), Fragmentierungen der Polymerstränge und die Entstehung neuer funktioneller Gruppen [164, 165] genannt werden. Ausgehend von der ursprünglichen Bahn des Ions nimmt die Schädigung aufgrund der geringer werdenden Energiedichte nach außen hin ab. Als Ionenspur wird die Region ausgeprägter Materialdegradation bezeichnet; sie liegt für Spaltprodukte in der Größenordnung von 5 nm [162].

Polycarbonat:



Polyethylenterephthalat:

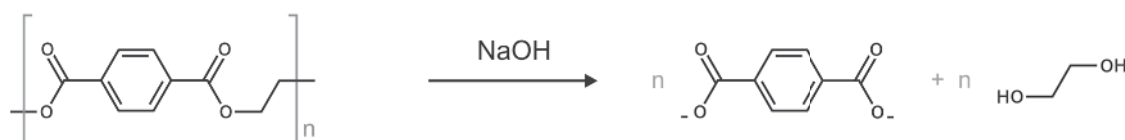


Abbildung 2.16.: Molekularstrukturen der wichtigsten in dieser Arbeit für die Templatherstellung genutzten Polymere sowie deren Abbauprodukte nach erfolgter basischer Ätzung.

Erst wenn die Schwerionen hinreichend verlangsamt wurden (kinetische Energie < 0.01 MeV pro Nukleon), dominieren Kern-Kern-Stöße ihre Wechselwirkung mit der Matrix. Ab diesem Zeitpunkt kann das Ion nur noch eine recht geringe Wegstrecke durch das Material zurücklegen, bevor es vollständig gestoppt wird. In dieser Region steigt die Menge der pro Streckeneinheit transferierten Energie deutlich an. Damit durchgängige und über ihren Verlauf homogene Ionenspuren

erhalten werden, ist es daher bedeutsam, ausreichend dünne Membranen zu verwenden, die von Schwerionen leicht durchschlagen werden können.

Wenn die chemischen Veränderungen in der Ionenspur eine Erhöhung der Ätzrate gegenüber dem massiven Material bewirken, können die durch die Ionenbestrahlung beschädigten Bereiche selektiv ausgeätzt werden. Dies ist bei vielen Polymeren wie z.B. PC, PET oder Polyimid (PI) der Fall [6]. Dabei kommen üblicherweise Ätzmittel zum Einsatz, die schon beim massiven Polymer eine gewisse Reaktivität zeigen. Im Fall der in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzten Materialien PC und PET wird die Ätzung mit heißer Natronlauge durchgeführt [6]. Mechanistisch gesehen handelt es sich dabei um eine basische Verseifung, durch die die Polyesterketten durch nukleophilen Angriff der Hydroxidionen auf die Carbonylgruppen wieder in ihre Monomere zerteilt werden (Abb. 2.16).

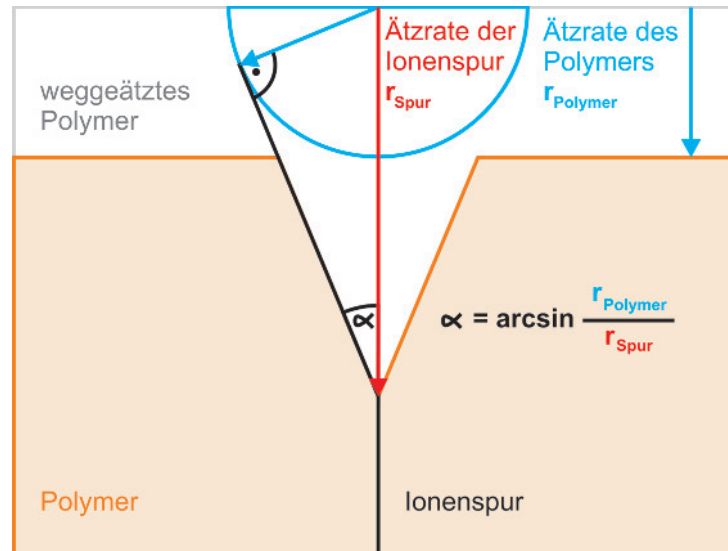


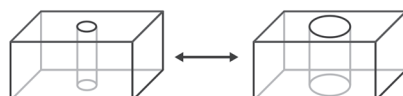
Abbildung 2.17.: Schema zur Berechnung des Öffnungswinkels der Poren ionenspurgeätzter Template durch das Verhältnis der Ätzraten des ungeschädigten Substrats und der Ionenspur.

templatbestimmte Parameter

Röhrenlänge
(Templatdicke)



Röhrendurchmesser
(Ätzzeit)



Röhrengestalt
(Ätzbedingungen)

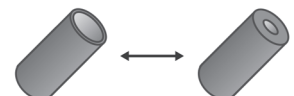


abscheidungsbestimmte Parameter

Material
(Abscheidungsbad)



Wandstärke
(Abscheidungszeit)



Wandstruktur
(Abscheidungsbad)



Abbildung 2.18.: Schema zur Steuerung der Produktparameter durch die Templatstruktur und die Metallabscheidung. Gezeigt sind lediglich die Eigenschaften einzelner Nanoröhren. Im Kollektiv sind weitere Größen wie z.B. die wechselseitige Orientierung der Röhren, deren Dichte oder Vernetzung zu beachten.

In der Annahme linienförmiger Spuren und konstanter Ätzbarkeit des Polymers wird der Öffnungswinkel der Poren dabei vom Verhältnis der Ätzraten (Ionenspur versus ungeschädigtes Polymer) bestimmt (Abb. 2.17). Die Selektivität kann durch Nachbehandlung der bestrahlten Polymere beeinflusst werden. So können die Schadenszonen durch Temperaturbehandlung ausgeheilt [162] oder das Ätzratenverhältnis durch Lagern in Lösungsmitteln oder Bestrahlung mit UV-Licht [6, 167] erhöht werden. Auch die Temperatur und die Zusammensetzung der Ätzlösung können zur Steuerung der Se-

ektivität verwendet werden [6, 141, 168]. Ein hohes Ätzzratenverhältnis begünstigt die Ausbildung zylindrischer Kanäle, während geringe Verhältnisse zu konischen Geometrien führen. Einseitige Ätzung führt dabei zu konischen, beidseitige zu bikonischen Röhren [6]. Durch Zusatz von Oberflächenaktiva ist zudem eine gezielte Verengung der Porenöffnungen möglich [6]. Neben der Porenform kann auch der Durchmesser durch Variation der Ätzzeit sehr präzise eingestellt werden.

Neben dem Materialeinfluss auf das Ätzzratenverhältnis werden auch besondere Strukturmerkmale durch den Polymertyp vorgegeben. So sind die in PC durch Ätzung erhaltenen Röhren glatter [78] als die in PET [169]. Während in PC-Templaten oft zigarrenförmige Porenstrukturen erhalten werden [170], die auf erhöhte Ätzzraten im Polymerinneren hindeuten, treten bei PET-Templaten senkrecht zur Templatoberfläche blattförmige Hohlräume auf [169].

Abgesehen von solchen Unregelmäßigkeiten, die auch synthetische Vorteile bieten können, erlaubt die Ionensputterätzung ein beeindruckendes Maß an struktureller Kontrolle (Abb. 2.18). Hervorzuheben ist vor allem die Unabhängigkeit, mit der die verschiedenen Parameter der entstehenden Poren eingestellt werden können, sowie der große Umfang der möglichen Veränderungen. Durch die Foliendicke wird die Länge der Poren direkt vorgegeben. Limitiert ist die maximale Porenlänge durch das Durchdringungsvermögen der Schwerionen. Der Winkel und die Dichte der Ionenbestrahlung geben Zahl und Orientierung der Poren vor, während die Ätzzeit und -bedingungen deren Form und Durchmesser bestimmen. Bei der Dichte der Ionenbestrahlung gibt es nahezu keine Beschränkungen, sowohl Einzelporen [6] als auch Systeme mit mehreren Milliarden Spuren pro Quadratzentimeter können realisiert werden. Der maximale Porendurchmesser wird üblicherweise nur durch die Überlappung der Poren bei langen Ätzzeiten limitiert, der minimale durch die Zeit, die für die erstmals durchgängige Ätzung der Poren benötigt wird. Von etwa 10 nm aufwärts können daher nahezu alle Werte realisiert werden [6]. Durch wiederholte Bestrahlung aus unterschiedlichen Richtungen können neben parallelen Porenanordnungen auch komplexe Netzwerke erhalten werden, deren freies Volumen sogar das von AAO-Templaten übertreffen kann [6, 25]. Durch die stromlose Abscheidung selbst können das Material, die Wandstärke und die Struktur der erhaltenen Nanoröhren ebenfalls sehr frei eingestellt werden.

2.3.2 Die stromlose Metallabscheidung

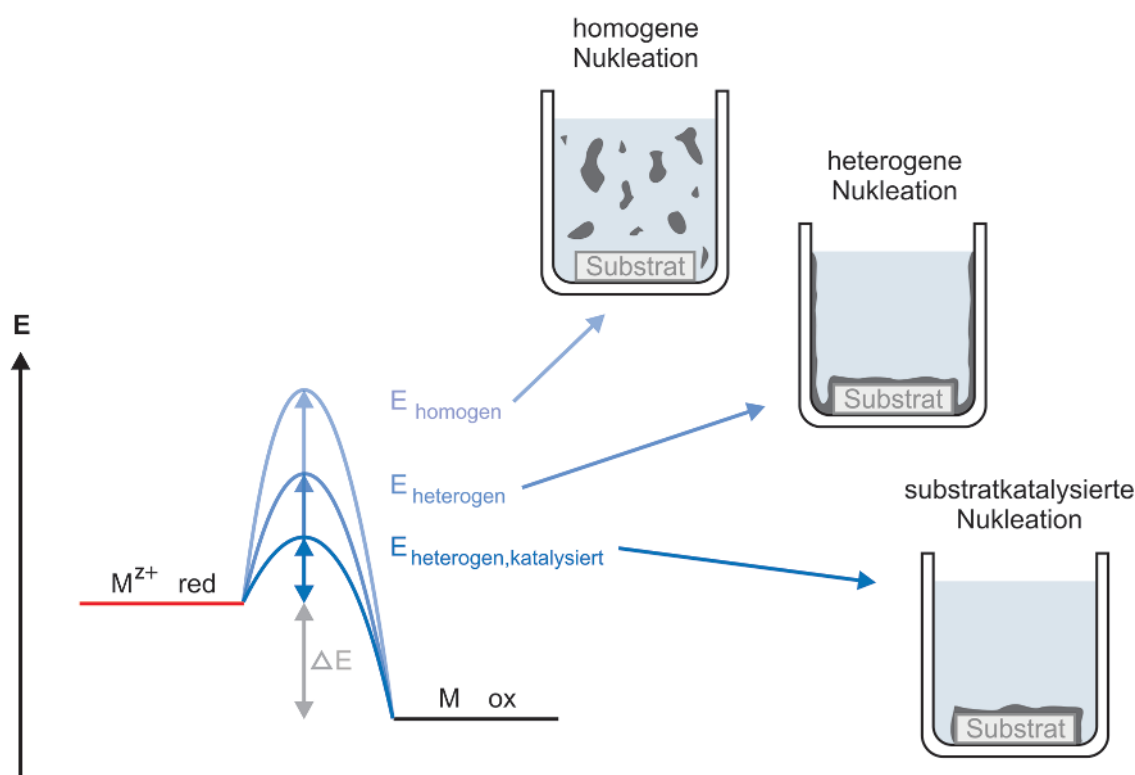


Abbildung 2.19.: Aktivierungsenergieschema der Nukleationsmechanismen der stromlosen Metallabscheidung sowie Skizzen zu den jeweils erzeugten Produktmorphologien. Die mit der höchsten Aktivierungsenergie verbundene homogene Nukleation führt zur Ausfällung von Metallpartikeln. Aus Sicht sinkender Aktivierungsenergien folgen die heterogene Nukleation sowie substratselektive, katalysierte Abscheidungen.

Stromlose Metallabscheidungen sind eine Klasse von in Lösung durchgeführten, heterogen autokatalysierten Redoxreaktionen, die oberflächenselektiv zum Wachstum von Metallfilmen führen [16, 19]. Die Hauptkomponente stromloser Abscheidungs-bäder sind metastabile Redoxpaare, die durch einen Metallkomplex und ein Reduktionsmittel gebildet werden. Zwar sind diese thermodynamisch instabil gegenüber einem Zerfall in das elementare Metall und das korrespondierende Oxidationsprodukt des Reduktionsmittels (Gl. 2.1), jedoch findet diese Reaktion unter geeigneten Abscheidungsbedingungen nur an katalytisch aktiven Oberflächen statt, sodass Substrate selektiv metallisiert werden können. Ist ein Metallfilm abgeschieden, wird die Reaktion durch heterogene Autokatalyse aufrechterhalten.



Die (im Idealfall) vollständige Abwesenheit homogener Nukleation unterscheidet die stromlose Metallabscheidung von verwandten Synthesen wie der kolloidalen Herstellung metallischer Nanopartikel durch Reduktion von Salzlösungen [171, 172]. Allerdings lässt sich die homogene Nukleation meist nicht vollständig unterdrücken, was die Lebensdauer solcher Abscheidungs-bäder beschränkt [16, 19]. Auch die Loslösung metallischer Partikel vom abgeschiedenen Metallfilm kann zur Zersetzung der Bäder beitragen [173].

Neben der homogenen und der heterogen (auto)katalysierten Nukleation ist als weiterer Typus die heterogene Nukleation an katalytisch inaktiven Oberflächen denkbar (Abb. 2.19). Hier kann die Absenkung der Aktivierungsenergie gemäß dem Bell-Evans-Polanyi-Prinzip [174] durch Stabilisierung des abgeschiedenen Metalls an der Phasengrenze Lösung-Substrat erfolgen. Aufgrund seines seltenen Auftretens kommt diesem Modus in der stromlosen Metallabscheidung nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Er besitzt den Vorteil, dass eine größere Zahl an Substraten auch ohne Vorbehandlung genutzt werden kann [175]; allerdings werden aus demselben Grund die Reaktionsgefäße ebenfalls oft metallisiert, und ortsselektive Abscheidungen auf vorstrukturierten Substraten sind erschwert.

Mechanistische Grundlagen

Mechanistisch werden reduktiv-autokatalytische Metallisierungen durch die Mischpotential-Theorie beschrieben [19, 176–178], was ihre Verwandtschaft zur elektrochemischen Reduktion von Metallsalzlösungen [89–91, 93, 94, 97–101, 103] herausstellt. Die Triebkraft stromloser Abscheidungen wird durch den Unterschied der Potentiale der Oxidations- und Reduktionsmittel gegeben, die durch die Nernstsche Gleichung berechnet werden können (Gl. 2.2 und Gl. 2.3; dabei steht E für das resultierende Potential, E_0 für das Standardpotential, R für die universelle Gaskonstante, T für die Temperatur, z für die Ladungszahl der Reaktion, F für die Faraday-Konstante, $[ox]$ für die Konzentration der oxidierten Spezies und $[red]$ für die Konzentration der reduzierten Spezies):

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (2.2)$$

$$\Delta E_{\text{Reaktion}} = E_{\text{Metall}} - E_{\text{Reduktionsmittel}} \quad (2.3)$$

Da bei der Oxidation typischer Reduktionsmittel wie aminstabilisierter Borane, Borhydrid, Hypophosphit, Formaldehyd oder Hydrazin [179] Hydroxidionen konsumiert (bzw. Protonen generiert) werden [16, 23, 180], steigt deren Reduktionskraft nach Gl. 2.2 mit dem pH-Wert an, was die Einstellung der thermodynamischen Triebkraft und der Abscheidungsgeschwindigkeit ermöglicht. Neben diesen am häufigsten genutzten Substanzen werden auch zahlreiche andere Reduktionsmittel verwendet, z.B. Glucose [51], Tartrat [51, 144], Polyphenole [181], Amine [182] oder Hydroxylamin [183]. Neben Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- oder Bor-basierten Verbindungen können auch Metallkationen, die in mehreren Oxidationszuständen auftreten können, als Reduktionsmittel eingesetzt werden (z.B. das Paar Co(II)/Co(III) in Gegenwart von Aminliganden [46]).

Neben dem pH-Wert und der Art des Redoxpaars sind als weitere wichtige Einflussgrößen die Temperatur und die Konzentrationen der beteiligten Stoffe zu nennen. Durch Variation der Koordinationsumgebung des Metallkations kann dessen Oxidationsverhalten verändert werden [184–186]. Diese Strategie ist für die Erstellung von Bädern mit günstigen Abscheidungsseigenschaften von größter Bedeutung.

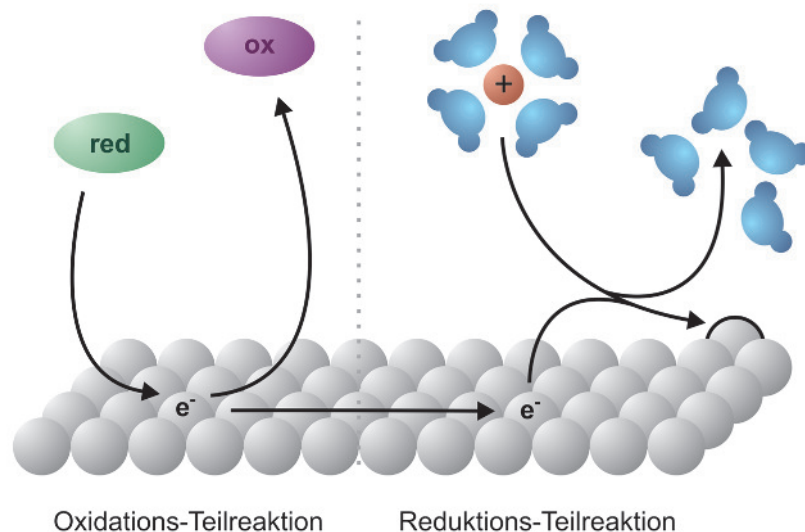


Abbildung 2.20.: Schema der während der stromlosen Abscheidung ablaufenden mechanistischen Prozesse am Beispiel der Nutzung eines einwertigen Aquokomplexes als Metallpräkursor. Durch die heterogen katalysierte Oxidation des Reduktionsmittels werden Elektronen auf die Metalloberfläche übertragen, die die in der Lösung vorhandenen Metallkomplexe reduzieren. Vor dem Einbau in das Kristallgitter muss der Komplex seine Ligand- bzw. Solvathülle abstreifen.

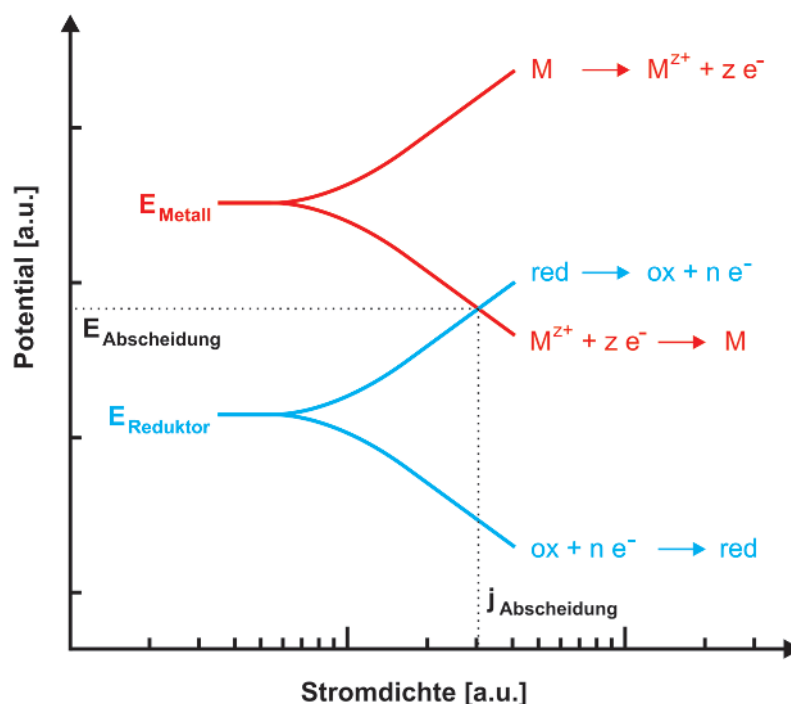


Abbildung 2.21.: Schema zur Beschreibung der stromlosen Abscheidung durch die Mischpotential-Theorie. Man beachte die Notwendigkeit, dass das Gleichgewichtspotential des Reduktionsmittels niedriger ist als das des Metalls. Das Potential und die Stromdichte der Abscheidung werden durch den Schnittpunkt des kathodischen Asts des Metalls und des anodischen Asts des Reduktionsmittels bestimmt.

Trotz der gegebenen Möglichkeiten zur Modifikation der Reaktivität beschränkt die Nutzung chemischer Reduktionsmittel die Zahl der stromlos abscheidbaren Metalle. Neben den Edelmetallen, die eine hohe Tendenz zur Ausbildung des elementaren Zustands besitzen [16, 19], werden häufig auch mäßig edle bzw. unedle Metalle wie Cu [114, 154, 184, 187–190], Ni [37, 153, 186, 191–194], Fe [152] oder Co [195] abgeschieden. Im Fall unedler Metalle werden in der Regel Aminoborane, Borhydride oder Hypophosphit als Reduktionsmittel eingesetzt [115, 152, 153, 186, 191–193, 196].

Hier wird der Reduktionsprozess durch Inkorporation von Heteroatomen (Bor, Phosphor) in den entstehenden Metallfilm begünstigt.

Für die Redoxprozesse wurden verschiedene Mechanismen postuliert (getrennte elektrochemische Teilreaktionen, Bildung intermediärer teilreduzierter Metallhydroxide, Reduktion der Metallkationen durch Hydridionen, parallele Entstehung von Wasserstoff), die oft gemischt auftreten und deren Anteile von dem jeweils genutzten Metall-Reduktionsmittel-Paar abhängig sind [180]. Van Den Meerakker schlug einen vereinheitlichten Mechanismus vor, der auf der Dehydrogenierung des Reduktionsmittels auf der Metalloberfläche als primärem Reaktionsschritt basiert [180].

Im Gegensatz zur elektrochemischen Metallabscheidung finden bei der (außen)stromlosen Metallisierung beide Halbreaktionen (Oxidation, Reduktion) an derselben Oberfläche statt. Mechanistisch gesehen können dabei mehrere ineinandergreifende Schritte unterschieden werden (Abb. 2.20) [16, 179]. Das Reduktionsmittel diffundiert zunächst an die Metalloberfläche, wird dort adsorbiert und durch die katalytische Wirkung des Substrats oxidiert. In der Folge desorbieren die Oxidationsprodukte und werden durch Diffusion abtransportiert. Der Metallkomplex diffundiert an die Metalloberfläche und muss, bevor er in reduzierter Form in das Metallgitter eingebaut werden kann, seine Liganden- und Hydrathülle abstreifen und ggf. eine Adsorbatschicht auf der Metalloberfläche durchdringen.

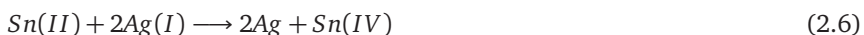
Dabei werden durch die Oxidation der Reduktionsmittel Elektronen auf das Metall transferiert, die in der Reduktion der Metallkomplexe wieder verbraucht werden. Dabei bildet sich bei einem Mischpotential, das zwischen den Gleichgewichtspotentialen der Teilreaktionen liegt, ein Gleichgewichtszustand aus, in dem beide Teilströme gleich groß sind [176–178]. Das Abscheidungspotential befindet sich dabei am Schnittpunkt des anodischen Asts der Polarisationskurve des Reduktionsmittels und des kathodischen Asts des Oxidationsmittels (Abb. 2.21).

Die entsprechenden Teilstromdichten können mit der Butler-Volmer-Gleichung modelliert werden [176] (Gl. 2.4, dabei steht j für die Nettostromdichte, j_0 für die Austauschstromdichte, U für das Elektrodenpotential, U_0 für das Gleichgewichtspotential und α für den Durchtrittsfaktor der Reaktion). Da die bereitgestellten Elektronen auch in andere Reaktionskanäle geleitet werden können (z.B. Wasserreduktion unter H_2 -Entwicklung), muss der Gleichgewichts-Reduktionsstrom aber nicht mit der Metallabscheidungsrate identisch sein.

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} (U - U_0) \right) - \exp \left(\frac{-(1 - \alpha) z F}{RT} (U - U_0) \right) \right] \quad (2.4)$$

Die Aktivierung von Substraten - Einbringung katalytischer Keime für die stromlose Abscheidung

Da bis auf die Ausnahme metallischer Substrate in der Regel keine intrinsische Substrataktivität vorhanden ist, müssen Werkstücke aus inaktiven Materialien für die stromlose Metallabscheidung vorbehandelt werden. Polymere werden dabei üblicherweise mit Ag- und Pd-Keimen bedeckt, die mit Hilfe von oberflächlich gebundenen Sn(II)-Salzen reduziert werden (Gl. 2.5 und Gl. 2.6) [47, 136, 196, 197]. Die Bindung von Sn(II) an das Substrat wird dabei als Sensibilisierung, die Fällung und Verankerung der metallischen Partikel als Aktivierung bezeichnet. Die Nutzung oberflächlich gebundener Sn(II)-Spezies zur Erzeugung gleichmäßig verteilter metallischer Nanopartikel kann neben der Vorbereitung von Substraten für die Metallabscheidung auch zur Herstellung von edelmetallischen Katalysatoren genutzt werden [198, 199].



Aufgrund der fundamentalen Bedeutung der Aktivierung für die stromlose Metallisierung von Polymeren wird intensiv an der Optimierung bestehender und der Entwicklung neuer Prozesse geforscht. Allgemein können Aktivierungsreaktionen gemäß der Reihenfolge der Reaktionsschritte in drei Gruppen eingeteilt werden (Abb. 2.22).

Erstens kann das Polymer sensibilisiert, d.h. mit reduzierenden Eigenschaften versehen werden, um dann in einem zweiten Schritt mit Metallsalzlösungen aktiviert zu werden (Abb. 2.22, Pfad 1). Die Sn(II)-basierte Standardaktivierung fällt unter diesen Punkt [136, 196]. Weitere Konzepte, die auf diesem Reaktionsschema basieren, sind die kovalente Anbindung von Hydrazin [200], die Umwandlung von PI-Substraten in einen reduzierten Zustand [201] und die Reaktion des Polymers mit Zintl-Anionen [202].

Zweitens kann umgekehrt das Polymer mit Metallkationen infiltriert werden, die nachträglich reduziert werden (Abb. 2.22, Pfad 2). Dies wurde beispielsweise in der Komplexbildung von Cu(II) [203] oder Ag(I) [204] mit oberflächlich durch Hydroxid modifiziertem PI gezeigt. Die Konversion der Komplexe zu metallischen Nanopartikeln erfolgte dabei durch chemische Reduktion [203] oder Temperaturbehandlung [204]. Auch ist es möglich, Ligandenfunktionalitäten auf einer Polymeroberfläche neu zu schaffen, etwa durch die Aufbringung des Biopolymers Chitosan [205]. Lithographische

und Druckverfahren gestatten die ortsselektive Schaffung von Bindungsstellen und damit die Abscheidung strukturierter Metallfilme, die z.B. die Herstellung flexibler Leiter ermöglichen [188].

Drittens können Metallpartikel direkt auf Polymeroberflächen aufgebracht werden (Abb. 2.22, Pfad 3), etwa durch Kathodenzerstäubung [196], die Aufbringung eines metallischen Aerosols [206] oder Aufdrucken von Nanopartikel-Kolloiden [189].

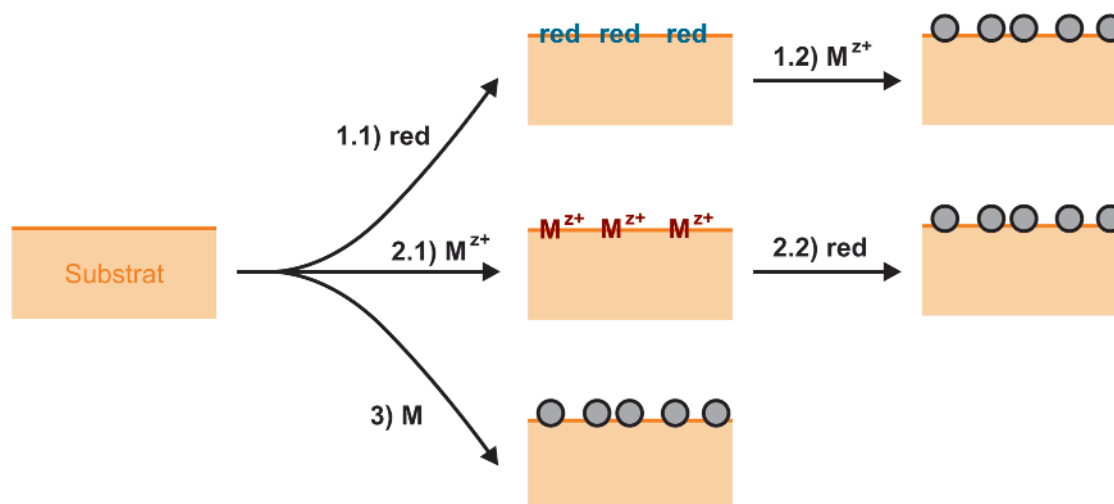


Abbildung 2.22.: Schema der drei Aktivierungskonzepte, klassifiziert nach der Art des im ersten Reaktionsschritt verwendeten Reagenzes: 1) Reduktionsmittel, 2) Metallkationen, 3) Nanopartikel. Die Metallkationen und Reduktionsmittel können dabei vom Substrat sowohl oberflächlich gebunden als auch absorbiert werden. Im jeweils letzten Schritt werden Nanopartikel auf der Substratoberfläche erzeugt bzw. aufgebracht.

Unabhängig von der Art der Aktivierung sind stromlos erzeugte Filme aufgrund der Vielzahl der Keime und der während der Abscheidung stattfindenden Renukreation in aller Regel polykristallin. Eine Ausnahme ist die stromlose Herstellung einkristalliner Ag-Nanodrähte in ionenspurgeätzten Polymertemplaten [207]. Hier wurde keine Aktivierung der gesamten Templatoberfläche vorgenommen. Die Strukturen wuchsen ausgehend von einem einseitig aufgetragenen Au-Film in das Templat hinein - ein Reaktionsschema, das dem der üblichen elektrochemischen Nanodraht-Abscheidung gleicht [208].

Reaktionsvarianten der stromlosen Abscheidung

Als Sonderform der stromlosen Metallabscheidung existiert eine substratkatalysierte Variante, in der das autokatalytische Metallfilmwachstum aufgrund der Anwesenheit von Katalysatorgiften in der Reaktionslösung zügig zum Erliegen kommt. Das erste, von Iacovangelo entwickelte Abscheidungssystem basierte auf einem Ni-Substrat in Kombination mit Hydrazin als Reduktionsmittel und Dicyanoaurat als Au-Quelle [177]. Die im Abscheidungsbad befindlichen Cyanid-Ionen bewirkten eine Vergiftung der Au-, nicht aber der Ni-Oberfläche, so dass die Hydrazinoxidation nur auf Ni stattfinden konnte. Die auf die Bedeckung des Substrats mit Au erfolgende Hemmung der Abscheidung führte zur Ausbildung geschlossener Filme homogener Dicke. Unüblich aber ebenfalls möglich ist die stromlose Abscheidung aus nichtwässrigen Lösungen. So konnten mit einem DMSO-Bad Pb-Filme erzeugt werden, die allerdings einen hohen Anteil an oxidischen Verunreinigungen aufwiesen [209]. Durch Nutzung äußerst starker Reduktionsmittel (Li- oder Al-Hydride) in Kombination mit einer ionischen Flüssigkeit als nichtprotischem Reaktionsmedium konnte sogar Al mit seinem sehr negativen Standardpotential von -1.676 V stromfrei abgeschieden werden [210]. In der fundierten Arbeit von Pernstich et al. wurde gezeigt, dass aus der Lösung eines Organoplatin-Komplexes in Toluol durch Erhitzung auf höchst unterschiedlichen, nicht aktivierten Substraten (z.B. Glas, Metall, Polymere, Cellulose) poröse Pt-Filme abgeschieden werden können [175]. Dabei wirkte vermutlich das Lösungsmittel als Reduktionsmittel. Ein interessantes Kuriosum ist die von Watkins et al. berichtete, auch auf komplexen Substraten hochgradig oberflächenkonforme Au-Abscheidung aus überkritischem Medium unter Verwendung von Wasserstoffgas als Reduktionsmittel [211], die in ihrer Reaktivität der Definition der stromlosen Metallisierung entspricht (selektiv heterogene, chemische Reduktion eines gelösten Metallpräkursors, in diesem Fall $[(\text{acac})\text{Au}(\text{CH}_3)_2]$ in einem CO_2 -Fluidum). Bemerkenswerterweise konnte der Nukleationsmodus durch Verringerung von Temperatur und Druck von heterogen-unselektiv auf heterogen-katalytisch gewechselt werden. Diese Änderung entspricht dem aus der organischen Chemie bekannten, mit dem Bell-Evans-Polanyi-Theorem begründbaren Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip (ge-

ringere Reaktivitäten gehen bei vergleichbaren Reaktionen mit höheren Selektivitäten einher), das auch in dieser Arbeit an vielen Stellen angewendet werden kann.

Obwohl stromlose Metallabscheidungen als autokatalytische Reaktionen definiert sind, die aufgrund der Anwesenheit eines Reduktionsmittels nicht auf eine äußere Stromquelle angewiesen sind [16, 19], wird dieser Begriff ungünstigerweise gelegentlich auch für ebenfalls ohne Stromzufuhr ablaufende, aber nicht kontinuierlich-autokatalytische Prozesse verwendet (z.B. Metallisierungsreaktionen, in denen die zur Reduktion benötigten Elektronen von einer Opferanode stammen [19, 212]).

2.3.3 Mechanistische Aspekte der stromlosen Nanoröhrensynthese

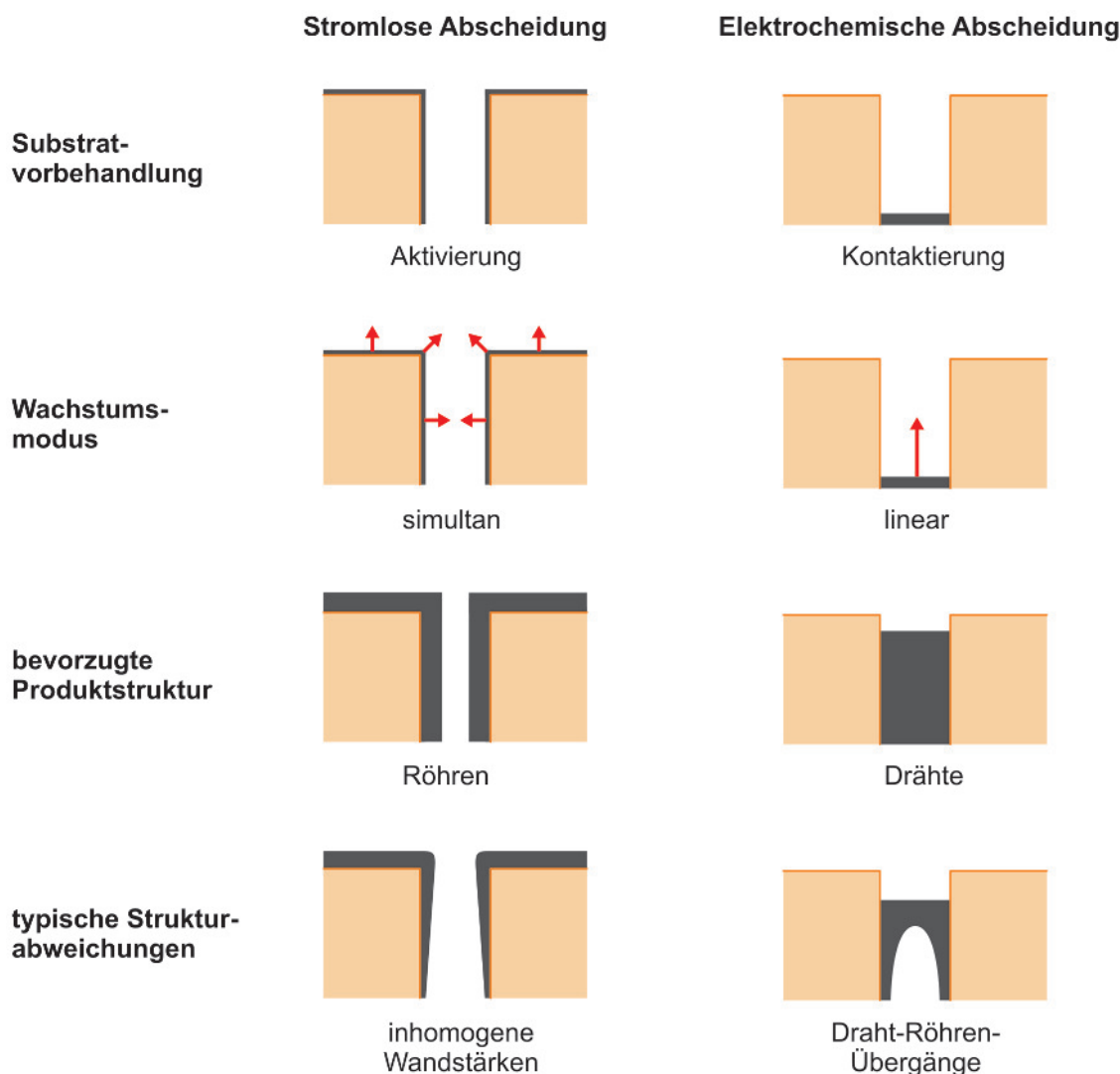


Abbildung 2.23.: Charakteristika der stromlosen und der elektrochemischen Erzeugung metallischer Nanostrukturen in ionenspurgeätzten Templaten. Trotz der Präferenzen ist zu beachten, dass mit beiden Methoden sowohl Röhren als auch Drähte erzeugt werden können. Beispielsweise resultieren aus stromlosen Abscheidungen drahtartige Strukturen, wenn die Filmdicke den Porenradius erreicht. Für elektrochemische Strategien, die die Synthese von Nanoröhren ermöglichen, siehe Kapitel 2.2.3. Ein Beispiel für die in elektrochemischen Abscheidungen oftmals erzeugten Draht-Röhren-Mischstrukturen kann in Abb. 2.11 d gefunden werden.

Aufgrund der Verwandtschaft der stromlosen und der elektrochemischen Abscheidung bietet sich zunächst eine Gegenüberstellung der beiden Methoden bezüglich der templatbasierten Synthese von metallischen Nanostrukturen an. Im Vergleich zu den von äußeren Strömen angetriebenen elektrochemischen Abscheidungen, bei denen ausgehend von den

Kontaktstellen ein lineares Wachstum stattfindet, ist die autokatalytisch-reduktive Metallisierung aufgrund ihres simultanen, bei geeigneter Substrataktivität die gesamte Templatoberfläche umfassenden Wachstumsmodus' besonders gut zur Herstellung röhrenförmiger Strukturen in porösen Templaten geeignet (Abb. 2.23) [126].

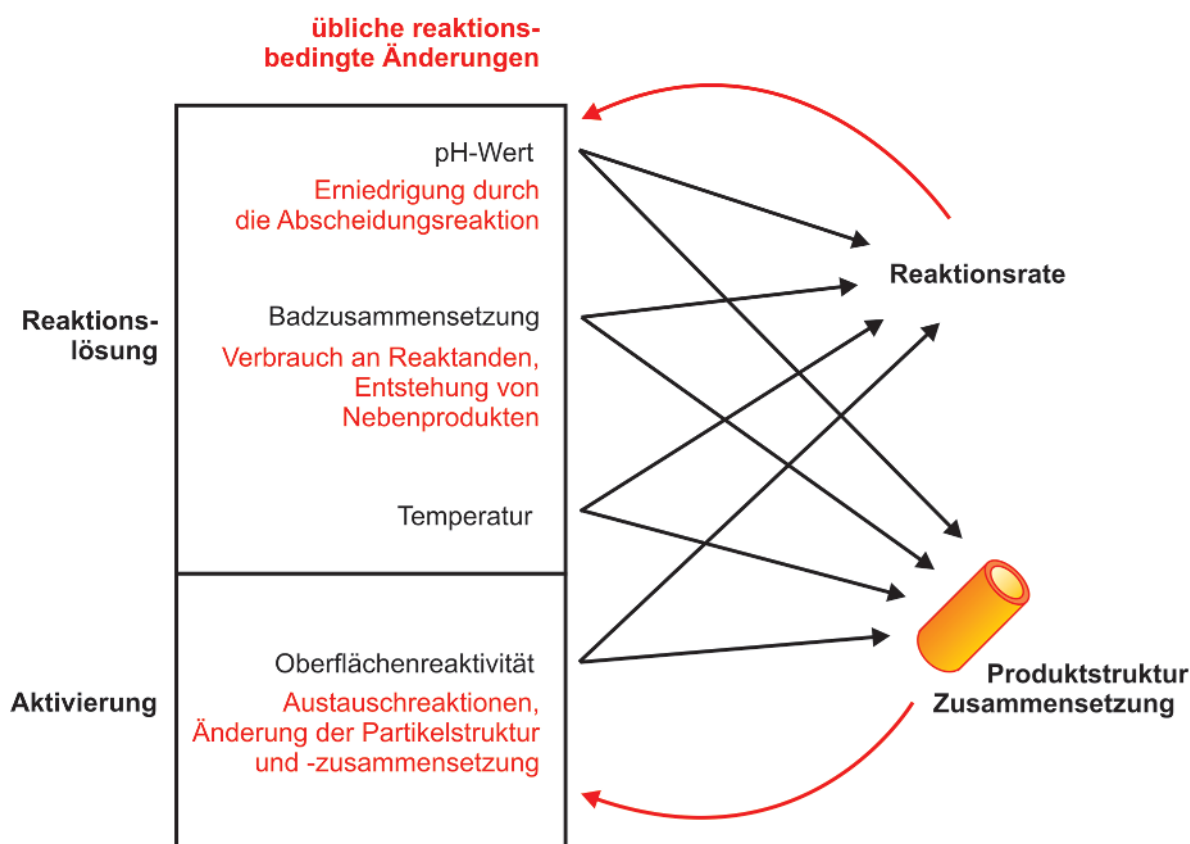


Abbildung 2.24.: Schema zur wechselseitigen Beeinflussung der Parameter der stromlosen Metallabscheidung.

Allerdings stellt die unkonventionelle Gestalt ionenspurgeätzter Polymertemplate mit ihren schmalen Hohlräumen und ihrer großen inneren Oberfläche besondere Ansprüche an stromlose Abscheidungsreaktionen [213]. Wenn wohldefinierte Nanoröhren erhalten werden sollen, ist eine gleichmäßige und dichte Bedeckung der Template mit kleinen Reaktionskeimen im Aktivierungsschritt erforderlich (siehe dazu [154] und Kapitel 4). Da die Röhrenwände durch Zusammenwachsen der auf den Keimen aufgewachsenen Metallpartikel entstehen, ist zudem die Größe und Größenverteilung der abgeschiedenen Partikel ausschlaggebend für die Homogenität der resultierenden Produkte. Große Partikel erschweren die Bildung dünnwandiger Röhren und begünstigen drahtförmige Strukturen, vor allem bei der Verwendung geringer Porendurchmesser [23, 150]. Ein weiteres universelles Problem ist die in der Regel hohe Reaktionsrate stromloser Metallabscheidungen, die der Ausbildung von Röhren entgegensteht. Durch die große für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche innerhalb der Template und dem durch die eingeengte Geometrie beschränkten diffusiven Nachtransport verarmt die Lösung in den Poren an Reaktanden. Aus diesem Konzentrationsgefälle resultiert eine im Vergleich zur äußeren Templatoberfläche geringere Abscheidungsgeschwindigkeit [22, 144, 213]. Im Extremfall werden neben dem flachen Oberflächenfilm nur Röhrenstümpfe erhalten, ansonsten werden häufig Wandstärkenunterschiede beobachtet - die größte Filmdicke wird dabei an den am stärksten exponierten Templatregionen erhalten [22, 132, 144]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich vor allem die Herstellung morphologisch homogener Nanoröhren mit geringen Wandstärken, Durchmessern und hohen Aspektverhältnissen als problematisch darstellt. Oft sind aber gerade diese Strukturen von besonderem Interesse, beispielsweise für Anwendungen im Bereich der Nanofluidik oder der molekülgrößenabhängigen Stofftrennung (siehe auch Kapitel 2.4.3).

Aufgrund der Vielzahl der in den Reaktionsverlauf eingreifenden (und zudem zeitlich und örtlich variierenden) Parameter gestalten sich stromfreie Nanoröhrensynthesen trotz der zunächst einfach und intuitiv anmutenden Methodik erstaunlich komplex (Abb. 2.24). Zu Beginn der Abscheidung liegt mit dem aktivierten Templat eine andere Oberflächenreaktivität vor als nach der Ausbildung eines deckenden Metallfilms. Neben ihrer Rolle als katalytische Keime können die aus der Aktivierung stammenden metallischen Nanopartikel auch an Austauschreaktionen teilnehmen, wenn ein edleres Metall wie z.B. Au auf Ag-Keimen abgeschieden wird [22, 136, 197]. Im Abscheidungsbad selbst müssen viele Parameter

wie der pH-Wert, die Art und Konzentration des Metallkations, des Reduktionsmittels, des oder der Liganden und zusätzlicher Additive sowie die Temperatur optimiert werden. Alterungsprozesse und die fortschreitende Reaktion können dabei die Badzusammensetzung zeitlich verändern, z.B. durch das Auftreten homogener Nukleation oder den Verbrauch von Reaktanden. Durch den Reaktionsumsatz werden die Eduktkonzentrationen vor allem im Innern des Templats verringert. Aus demselben Grund werden dort erhöhte Konzentrationen an Folgeprodukten aufgefunden. Beispielsweise ist eine Verschiebung des pH-Werts der Lösung vor allem im Röhreninnern durch das Freiwerden von Protonen denkbar. Zudem wird der Massentransport in den Röhren durch die zeitlich ansteigende Metallfilmdicke kontinuierlich erschwert [213].

Im Gegensatz zur konventionellen stromlosen Metallisierung von polymeren Werkstücken sind bei der Synthese metallischer Nanoröhren in der Regel keine Aufrauungsschritte erforderlich, um die Haftung des entstehenden Metallfilms auf der Polymeroberfläche zu verbessern [196]. Diese Aufgabe wird bereits von den zahlreichen im Templat vorhandenen Poren erfüllt, die im Fall vollständig ausgebildeter Nanoröhren sogar die beiden auf den Außenflächen gebildeten Metallfilme direkt miteinander verbinden.

2.4 Anwendungsfelder

Bei metallischen Nanoröhren dominieren erwartungsgemäß Anwendungen, die sich die besondere Morphologie und typische Metalleigenschaften zu Nutze machen. Aufgrund der Röhrenform bieten sich mit diesen Strukturen Permeationsexperimente an, während die ebenfalls zahlreichen Implementierungen in Heterogenkatalyse und Sensorik zu den klassischen Einsatzgebieten von metallischen Nanomaterialien gezählt werden können. Da viele Eigenschaften erst aus der Kombination des Materials und seiner spezifischen Nanostruktur resultieren [13, 28, 214], können neben graduell veränderten auch völlig neue Reaktivitäten beobachtet werden. Ein kontrovers diskutiertes Thema ist hier die unerwartet effektive CO-Oxidation durch Au-Nanoröhren [147, 148, 215] (siehe auch Kapitel 4.2.2).

2.4.1 Heterogenkatalyse

Im heterogenkatalytischen Einsatz metallischer Nanoröhren herrschen elektrokatalytische Anwendungen vor. Ein beliebtes Einsatzgebiet ist die Oxidation kleiner organischer Moleküle wie z.B. MeOH (poröse Pt-Nanoröhren [15], Pt-Nanoröhren [62], Pt-Ni-Nanoröhren [104], Pt-Ni-P-Nanoröhren [216], poröse Au-Pt-Nanoröhren [109], Sn-Pt-Nanoröhren [124]), EtOH (multimetallische Nanoröhren [74], Pt-Nanoröhren [217], Cu-Pt-Nanoröhren [218]) oder HCOOH (Ag-Pd-Nanoröhren [61], Au-Pt-Nanoröhren [65]). Die hohen erzielten Aktivitäten legen Direktalkohol- oder verwandte Brennstoffzellen [219–221] als Einsatzgebiet dieser Strukturen nahe. Dabei ermöglicht die Kombination mehrerer Elemente die Nutzung synergistischer Effekte [64, 65, 74, 104, 124, 216, 219]. Nanoröhren weisen dabei gegenüber Dünnschichten [124], Metallschwarz [63] oder geträgerten Katalysatoren [15, 62, 63, 74, 104, 217] oft verbesserte Aktivitäten auf. Häufig werden für metallische Nanoröhren auch exzellente Langzeitstabilitäten gefunden [15, 63, 74, 104]. Dies kann durch die Abwesenheit (bzw. den geringeren Einfluss) üblicher Korrosionsmechanismen geträgerter Katalysatoren erklärt werden (Kohlenstoff-Korrosion, Loslösung oder Aggregation metallischer Nanopartikel, Metallauflösung und Ostwaldreifung [63]). So kann bei metallischen Nanoröhren z.B. keine Trägerkorrosion auftreten, während Partikelverlust und Aggregation durch die steife Struktur erschwert sind. Weiterhin ist von reinmetallischen Katalysatoren eine gegenüber geträgerten Systemen verbesserte Leitfähigkeit zu erwarten [208]. Mit Hilfe von Au-Nanoröhren konnte eine mit CO betriebene Brennstoffzelle realisiert werden [147, 148]. Ebenfalls konnte bei Nanoröhren-Katalysatoren durch Aufrauung oder Materialmodifikation die Toleranz gegenüber im Anodengas auftretendem CO erhöht werden (aufgeraute Pt-Nanoröhren [222], Pt-Ni-P-Nanoröhren [216]).

Auch für die Kathodenseite der Brennstoffzelle kommen metallische Nanoröhren als hocheffektive Katalysatorsysteme in Frage. So wurden poröse Pt-Nanoröhren [15], Pt- [63] und Pt-Pd-Nanoröhren [63, 64] sowie Pt-Cu [105], Pd-Cu-, Pd-Au- und Pd-Cu-Au-Nanoröhren [106] erfolgreich in der Sauerstoffreduktion eingesetzt.

Mit Hilfe von Au- [59] und Rh-Nanoröhren [68] konnte wirksam Wasserstoffgas aus HCHO gewonnen werden. Fe-Nanoröhren, die mit Pd-Nanopartikeln modifiziert wurden, konnten wirksam in der Dechlorierung von Chlorkohlenwasserstoffen eingesetzt werden [152]. Obwohl in der synthetisch orientierten Studie von Zhang und Webley [36] nur von der Herstellung hierarchisch poröser Pt-Nanoröhren-Monolithe berichtet wurde, ist dieses System aufgrund seiner hohen Metallbeladung, Oberflächennutzung und strukturellen Ordnung ein vielversprechendes Katalysatormaterial.

2.4.2 Sensorik

Ebenfalls auf den elektrokatalytischen Eigenschaften metallischer Nanoröhren fußt eine umfangreiche, in der Sensorik beheimatete Gruppe von Anwendungen. Als Beispiel kann die amperometrische Detektion von Wasserstoffperoxid mit Au-Nanoröhren [92, 142] angeführt werden. Durch Modifikation der Nanoröhrenoberfläche mit Meerrettich-Peroxidase

konnte dabei die Nachweisgrenze und die Selektivität des Sensors verbessert werden [142]. As(III) wurde mit Pt-Nanoröhren-Ensembles elektrochemisch nachgewiesen [223].

Weitere analytische Experimente basieren auf der Plasmonresonanz von Nanoröhren. So kann z.B. die durch MoleküladSORPTION oder Variation des umgebenden Mediums verursachte Änderung des Brechungsindex in der Nähe metallischer Nanoröhren zur Konstruktion von Sensoren genutzt werden, wie es mit Au-Nanoröhren gezeigt wurde [108, 111]. Aufgrund der Dichte der Leitungselektronen der Münzmetalle liegen deren Plasmon-Eigenschwingungen oft im sichtbaren oder rotverschobenen Bereich elektromagnetischer Strahlung, was die Plasmonanregung der Schwingungen von auf Metallstrukturen adsorbierten Molekülen ermöglicht [224]. Da die Feldstärken der auf der unmittelbaren Oberfläche nanoskopischer Metalle lokalisierten Plasmonen diejenigen der anregenden elektromagnetischen Strahlung deutlich überschreiten, werden mit dort adsorbierten Molekülen wesentlich effektivere Wechselwirkungen erzielt [224]. Auch chemische Effekte können die inelastische Streuung von Licht an Adsorbaten verstärken [224]. Weiterhin können die Plasmonen naher Nanostrukturen koppeln, und die elektrischen Feldstärken sind an stark gekrümmten Metalloberflächen erhöht [224]. Durch Kombination dieser Effekte ermöglicht die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) gegenüber dem konventionellen Messaufbau drastisch gesteigerte Empfindlichkeiten, die in Extremfällen sogar den Nachweis einzelner Moleküle erlauben [224]. Da die Plasmonfrequenzen neben dem Material maßgeblich durch die Nanostruktur beeinflusst werden, können SERS-Substrate durch Variation von Struktur und Zusammensetzung maßgeschneidert werden [56]. Im Fall metallischer Nanoröhren sind dabei oft günstige strukturelle Voraussetzungen für die unterschiedlichen Verstärkungsmechanismen gegeben. Dementsprechend wurden segmentierte Au-Nanoröhren [67], Au-Nanoröhren [225], aufgeraute Au-Nanoröhren [49], poröse Ag-Au-Nanoröhren [60], (poröse) Ag-Nanoröhren [43, 47] und Cu-Nanoröhren [45] erfolgreich als SERS-Substrate verwendet. Dabei verblieben die Röhrenstrukturen teilweise auf ihren (Opfer-)Templaten [47, 49, 225].

Die einzigartige Reaktivität von elementarem Pd gegenüber Wasserstoff konnte für die Herstellung von schnell ansprechenden Gassensoren genutzt werden, die sich die Widerstandsänderung von zylindrischen Pd-Nanoröhren- [73, 151] bzw. konischen Röhren-Draht-Systemen [226] durch Bildung hydridischer Phasen bzw. deren Volumenerhöhung zu Nutzen machen.

2.4.3 Permselektiver Transport

Experimente zum selektiven Stofftransport stellen ein häufig beforschtes Anwendungsfeld von Au-Nanoröhren dar. Vor allem die Gruppe um Martin hat hierzu eine beträchtliche Zahl an Konzepten entwickelt, in denen metallische Nanoröhren teilweise als anorganische Analoga zu biologischen Transportsystemen wie z.B. Ionenkanälen aufgefasst werden können [12].

So konnte in Au-Nanoröhren mit extrem kleinen Innendurchmessern (Durchströmungsexperimente ergaben effektive Durchmesser < 1 nm) eine molekülgrößen selektive Permeation beobachtet werden [132]. Aufgrund der relativ hohen Partikelgröße und Wandstärkeninhomogenität der stromlosen Au-Abscheidung [22, 23, 132, 227] sind jedoch nahezu verschlossene Röhrenöffnungen und nicht homogene zylindrische Röhren mit Innendurchmessern im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich für diese Selektivität verantwortlich.

Neben dem Einsatz als Molekularsieve [12, 128, 132, 134] wurden Au-Nanoröhren auch chemisch modifiziert, um neben dem Raumanspruch weitere Analyteigenschaften für Trennungen verschiedener Stoffe nutzen zu können. So wurden selbstassemblierte Monolagen verschiedener Thiole genutzt, um hydrophile von hydrophoben Spezies zu trennen [131, 135, 149]. Dabei konnte die Selektivität durch Nutzung fluorierter Thiole gesteigert werden [149]. Ein ähnlicher Versuch ging von in Au-Nanoröhren spezifisch adsorbiertem Dodecylsulfonat aus, das durch Anlegen eines negativen Potentials reversibel von der Au-Oberfläche abgestoßen werden konnte. Dies ermöglichte den elektromodulierten Transport neutraler Spezies auf Basis ihrer Hydrophilie [129]. Durch Verankerung der trifunktionellen Aminosäure Cystein in Au-Nanoröhren konnten zudem pH-schaltbare Selektivitäten erzielt werden [133]. Diese basieren auf der wechselnden Oberflächenladung (saure Umgebung: positiv aufgrund der Protonierung der Aminogruppe, basische Umgebung: negativ aufgrund der Deprotonierung der Carbonsäuregruppe) und erlauben durch elektrostatische Repulsion die Diskriminierung des Durchtritts von Ionen, die gleichnamig zur Röhrenwand geladenen sind. Auch durch Anlegen eines Transmembranpotentials können Spezies aufgrund ihrer Ladung getrennt werden, wie es im elektrophoretischen Transport von Proteinen durch Au-Nanoröhren-Membranen gezeigt wurde [130]. Auch in AgCl-modifizierten Ag-Nanoröhren konnte eine durch Oberflächenladung verursachte Ionenrektifikation nachgewiesen werden, deren Ausmaß durch die Konzentration des KCl-Elektrolyten beeinflusst werden konnte [150].

Ein weiteres Sensorkonzept nutzt die spezifische Wechselwirkung biologischer Molekülpaare (z.B. Biotin-Streptavidin) zur hochempfindlichen Detektion derselben [139]. Dabei wurde ein Teil des Molekülpaars auf konischen Au-Nanoröhren immobilisiert. War in einer Analytlösung das komplementäre Molekül anwesend, wurde durch dessen Bindung an die Au-Nanoröhren der effektive Röhrendurchmesser und damit der elektrische Transport von Ladung durch die Templatemembran deutlich reduziert. Auch DNA-funktionalisierte Au-Nanoröhren erlaubten die Übersetzung hochselektiver biologischer Molekülwechselwirkungen in permselektive Transporteigenschaften [140].

Durch Innenseitenmodifikation von Au-Nanoröhren mit Polymeren, die einen temperaturabhängigen Übergang zwischen einem voluminös-hydrophilen und einem kompakt-hydrophoben Zustand zeigen, konnte zudem die Temperatur als Einflussgröße für die Permeation etabliert werden [145, 228].

2.4.4 Sonstiges

Neben den in den drei vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Anwendungsbereichen gibt es noch weitere Felder, die aber mit weitaus geringerer Intensität untersucht wurden.

Überraschend ist dies nach Ansicht des Autors vor allem für den recht sporadischen Einsatz metallischer Nanoröhren [14, 146, 229] in der Mikro- oder Nanofluidik [230] und daraus abgeleiteter Reaktorsysteme, für den potentiell sehr günstige strukturelle Voraussetzungen bestehen. Andererseits können die zahlreichen Anwendungen im Bereich permselektiver Membranen mit diesem Thema stellenweise in Verbindung gebracht werden.

Eine interessante Arbeit von Gao et al. geht auf die Möglichkeit ein, Mikro- oder Nanoröhren als selbstangetriebene miniaturisierte Motoren einzusetzen [231]. Dabei wurden konische Röhren aus elektropolymerisiertem Polyanilin auf der Innenseite nanoskopisch mit Pt beschichtet. In einer Lösung aus Wasserstoffperoxid wurde im Röhreninnern katalytisch Sauerstoffgas freigesetzt und aufgrund der konischen Röhrenform zur sich aufweitenden Seite hin ausgestoßen, während durch die schmale Röhrenöffnung Zufuhr an neuem Reaktionsmedium erfolgte. Es resultierte eine kontinuierliche, rückstoßgetriebene Fortbewegung der Strukturen. Dabei wurden erstaunlich hohe Geschwindigkeiten von mehreren hundert Objektlängen pro Sekunde erreicht.

Ein weiteres potentielles Einsatzgebiet ist die Nutzung templateingebetteter ferromagnetischer Nanoröhren als Speichermedien [155], dem allerdings die fehlende langreichweitige Ordnung der Poren sowohl in AAO- als auch in Polymertemplaten entgegensteht. Interessant ist zudem die mögliche Nutzung von Nanoröhren-Anordnungen in dreidimensionalen Elektrodenarchitekturen [232] und die Verwendung von Geweben aus Nanoröhren als transparente Leiter [44].

3 Experimentaltteil

Dieses Kapitel beinhaltet allgemeine Angaben zu den in dieser Arbeit angewandten Prozessen sowie eine Aufzählung der eingesetzten Charakterisierungsmethoden. Schwerpunkte bilden dabei die Herstellung der ionenspurgeätzten Polymer-template, ihre Aktivierung sowie grundlegende Aspekte, die bei der Anfertigung stromfreier Abscheidungs-bäder beachtet wurden. Der Fokus liegt dabei auf universellen und sich wiederholenden Prozeduren; die detaillierte Darstellung, Umsetzung und Bewertung synthetischer Konzepte wird in den Kapiteln 4 und 5 geleistet.

3.1 Genutzte Chemikalien und Reinigungsschritte

Da stromlose Metallabscheidungen empfindlich auf Verunreinigungen reagieren (z.B. aus vorangegangenen Synthesen verbliebene Metallpartikel oder Reduktionsmittel), ist die Reinigung der Reaktionsgefäße und die sorgfältige Herstellung der Abscheidungs-bäder für die Qualität und Reproduzierbarkeit der Versuche von ausschlaggebender Bedeutung. Aufgrund der Giftigkeit, Karzinogenität und Azidität bzw. Basizität vieler der verwandten Stoffe ist generell auf sorgfältiges Arbeiten zu achten.

Alle Reaktions- und Waschlösungen wurden daher mit filtriertem, ionenausgetauschtem Wasser angesetzt (Milli Q Wasser, $R > 18 \text{ M}\Omega$). Außerdem wurden alle Glasgeräte vor Gebrauch gründlich gereinigt. Zunächst wurden diese abhängig von dem in der jeweiligen Reaktion genutzten Metall mit Säuren behandelt (Cu und Ag: konzentrierte HNO_3 ; Au: Königswasser; Pd, Pt: heißes Königswasser; Ni: verdünnte HNO_3), um eventuell verbliebene Metallabscheidungen zu entfernen. Anschließend wurden die Glasgeräte einige Tage in einem alkalischen Bad aus Isopropanol und KOH gereinigt, gründlich mit entionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Aufgrund des ausgeprägt inerten Charakters der Rh-Abscheidungen wurden die dafür eingesetzten Gefäße nach Verwendung entsorgt.

Folgende Chemikalien kamen ohne zusätzliche Aufreinigung zum Einsatz (die aufgrund ihrer Multifunktionalität in mehreren der übergeordneten Gebiete eingesetzten Stoffe wie z.B. Tartrat wurden nur in einer Kategorie erwähnt):

Reduktionsmittel:

Ameisensäure (Merck, p.a.); Dimethylaminoboran (Fluka, purum); Formaldehyd 37% in Wasser, methanolstabilisiert (Grüssing, p.a.); Hydrazin, Monohydrat 80% in Wasser (Merck, for synthesis); NaBH_4 (Merck, for synthesis); SnCl_2 , Dihydrat (Sigma-Aldrich, ACS reagent); $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 50% in Wasser (Sigma-Aldrich).

Metallpräkursoren, Metallreferenzen, Träger:

AgNO_3 (Grüssing, p.a.); Ammonium-Disulfitoaurat-Lösung (Schütz Dental GmbH, $15 \text{ gL}^{-1} \text{ Au } 99.9\%$); AuCl_3 (Aldrich, 99.99% trace metal basis); CuSO_4 , Pentahydrat (Fluka, purum p.a.); Kohlenstoffruß (Vulcan XC72); Ni-Draht (Aldrich, $\geq 99.9\%$ trace metal basis); NiSO_4 , Hexahydrat (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.); Pt-C (Quintech, 20% Pt auf Vulcan XC-72R); PtRu-C (Alfa Aesar, HiSPEC™ 5000, 20% Pt + 10% Ru auf Kohlenschwarz); H_2PtCl_6 8% in Wasser (Fluka); RuCl_3 , Hydrat (Aldrich, 99.98% metal basis); RhCl_3 , Hydrat (Aldrich, 38-40% Rh).

Liganden, Additive:

1,2-Ethandithiol (Fluka, purum); 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (Aldrich, 98%); 4-Cyanopyridin (Aldrich, 98%); 4-Dimethylaminopyridin (Fluka, puriss.); 4-Hydroxypyridin (Aldrich, 95%); 4-Methoxypyridin (Aldrich, 97%); 4-Methylpyridin (Aldrich, 99%); 4-Nitrophenol (Fluka, puriss. p.a.); 4-Ethylpyridin (Aldrich, 98%); 4-Trifluormethylpyridin (Aldrich, 97%); Ammoniak 33% in Wasser (Merck, puriss.); Citrat, Trinatriumsalz Dihydrat (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.); EDTA, Dinatriumsalz Dihydrat (Fluka, puriss. p.a.); Ethylendiamin (Fluka, puriss. p.a.); H_2O_2 30% in Wasser (Sigma-Aldrich, ACS reagent); Iminodiessigsäure (Fluka, purum); Isonikotinsäure (Aldrich, 99%); KI (Grüssing, 99.5%); NaCl (Merck, suprapur); NaCN (Merck, p.a.); Nafion DE 521 Lösung (Dupont); Na_2SO_3 (Merck, p.a.); Pyridin (Grüssing, purum); Tartrat, Kalium-Natrium-Salz Tetrahydrat (Fluka, puriss. p.a.); Tetraoctylammoniumbromid (Aldrich, 98%).

Säuren, Basen, Puffer:

HCl 25% in Wasser (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.); HClO_4 (Aldrich, 99.999%); HNO_3 65% in Wasser (Roth, p.a.); H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, ACS reagent); NaOH 32% in Wasser (Fluka, puriss. p.a.); Trifluoressigsäure (Riedel-de Haën, $> 99\%$); Na_2HPO_4 , Dihydrat (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.); NaH_2PO_4 , Monohydrat (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.).

Lösungsmittel:

1,4-Dioxan (Sigma-Aldrich, ACS reagent); Dichlormethan (Sigma-Aldrich, puriss. p.a.); Diethylether (Sigma-Aldrich, purum); Ethanol (Brenntag, 99.5%); Ethanol, absolut (Labor Service GmbH, p.a.); Methanol (Aldrich, 99.8%); o-Chlorphenol (Sigma-Aldrich, 98%).

3.2 Templatherstellung

Die Herstellung der Template erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Materialforschung am GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH in Darmstadt. Diese weltweit einzigartige Beschleunigeranlage erlaubt die Erzeugung von Ionenstrahlen nahezu aller Elemente - von Wasserstoff bis hin zu Uran - in beliebigen Ladungszuständen und mit relativistischen Geschwindigkeiten (Abb. 3.1).

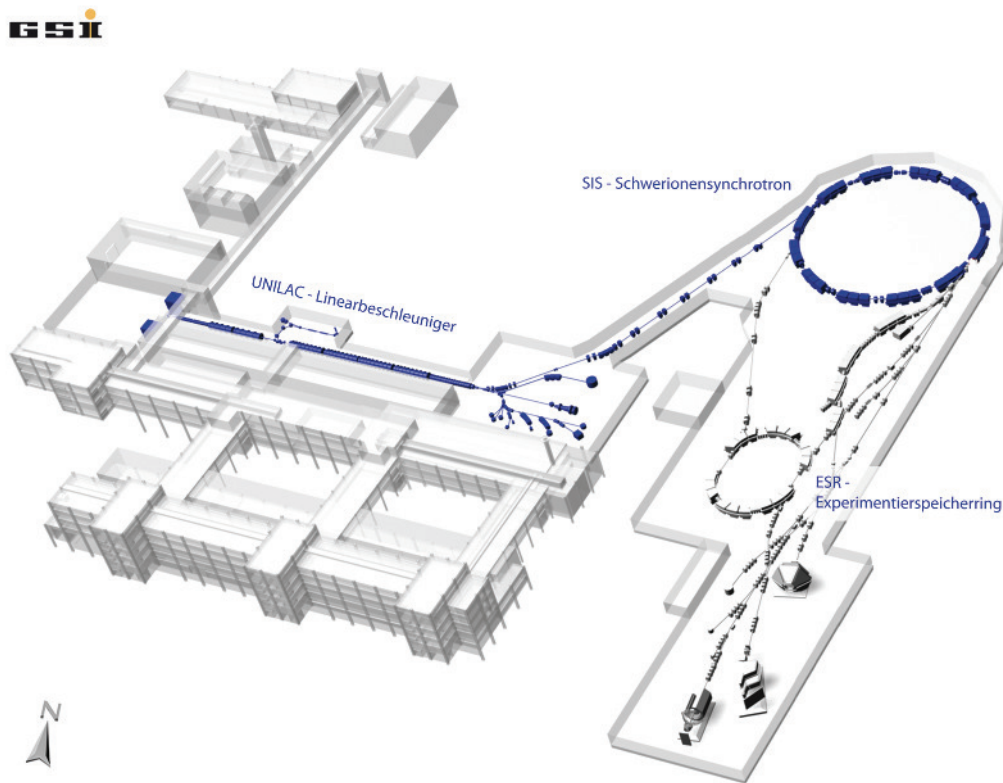


Abbildung 3.1.: Schema der GSI-Beschleunigeranlage ohne die in Bau befindliche FAIR-Erweiterung. (Quelle: GSI-Homepage)

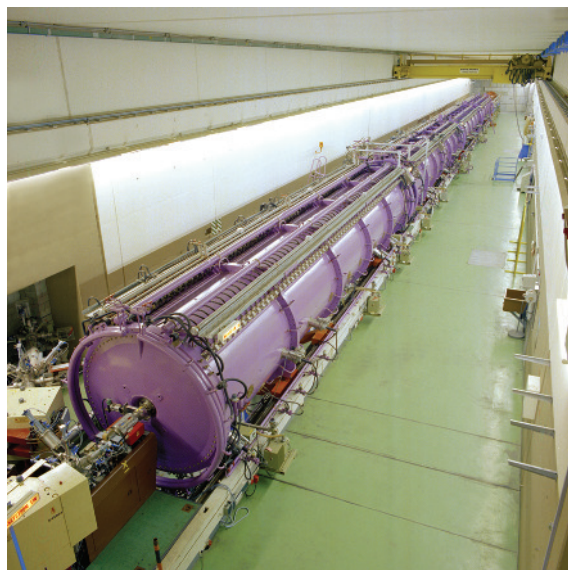


Abbildung 3.2.: Photographie des UNILAC-Beschleunigers. (Quelle: GSI-Homepage)

Die in drei Ionenquellen erzeugten Teilchen werden dabei zunächst in einem 120 m langen Linearbeschleuniger (UNILAC, Universal Linear Accelerator) auf 20% der Lichtgeschwindigkeit gebracht (Abb. 3.2), bevor sie entweder für Bestrahlungsexperimente genutzt oder in einen Synchrotronring (SIS, Schwerionensynchrotron) überführt werden, in dem sie etwa 90% der Lichtgeschwindigkeit erreichen. An das SIS schließt sich ein Speicherring an (ESR, Experimentierspeicherring), in dem die Ionen für mehrere Millionen bis Milliarden Umrundungen aufbewahrt werden können.

Die in dieser Arbeit genutzten Polymertemplate wurden an der Experimentierstelle X0 mit Ionen schwerer Elemente (Au, Pb, U) bestrahlt, die aus dem Linearbeschleuniger stammen.

3.2.1 Schwerionenbestrahlung, Ionenspurätzung

Für die Bestrahlung wurden aus PC-Folien (Makrofol®, Bayer Material Science AG, 30 µm Nominaldicke) und PET-Folien (Hostaphan®, Hoechst, 36 µm Nominaldicke) runde Stücke von 5.0 cm Durchmesser ausgestanzt, in Kunststoffhalter eingespannt und auf einem Probenschlitten montiert, der während der Bestrahlung einen automatisierten Probenwechsel ermöglichte. Der Ionenstrahl wurde für die gleichmäßige Bestrahlung der Probenfläche aufgeweitet und zur Strahldiagnostik durch einen Dreifolien-detektor geleitet. Die zeitgleich mit der Bestrahlung durchgeführte Überwachung der Fluenz erlaubte die Kontrolle der Ionenspurdichte in den Templaten. Nach der Passage des Detektors verfügten die Ionen über eine kinetische Energie von etwa 11 MeV pro Nukleon. Die Reichweite der Ionen überstieg dabei stets die Dicke der Folienbündel (meist wurden 3 Folien in einen Halter eingespannt), so dass die Bildung durchgängiger Ionenspuren sichergestellt war (siehe auch Kapitel 2.3.1). Die Bestrahlung erfolgte dabei stets senkrecht zur Folienoberfläche mit einer Fluenz von $1 \cdot 10^8$ Ionen pro Quadratzentimeter. Zur Verbesserung der Ätzbarkeit [167, 233] wurden die PET-Folien nach der Schwerionenbestrahlung an Luft mit UV-Licht bestrahlt (Privileg UVA Lampe, 105 W, 1 h Bestrahlung pro Folienseite). Diese Prozedur ist für PC nicht zwingend erforderlich und wurde in diesem Fall daher ausgelassen.

Die selektive Ausätzung der Ionenspuren erfolgte in Natronlauge (zum Ätzmechanismus siehe Kapitel 2.3.1). Für die PC-Template wurde 6 M NaOH, für die PET-Template 4.8 M NaOH verwendet. Die Ätzlösungen wurden gerührt und die Temperatur mit einem Thermostaten auf 50 °C eingestellt. Durch Variation der Ätzzeit wurden Template mit unterschiedlichen Porendurchmessern von 50 nm bis zu 1.4 µm erhalten. Nach der Ätzung wurden die Polymerfolien gründlich mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

3.2.2 Sensibilisierung und Aktivierung der Template

Die Aktivierung der Template erfolgte in der Regel mit einem Verfahren aus der Diplomarbeit des Autors [213], das sich unter leichten Modifikationen (Konzentrationen der beteiligten Stoffe, Waschlösungen, Reaktionszeiten) an die Arbeiten von Martin anlehnt [126, 136]. Da die Aktivierung den Ausgangspunkt der stromfreien Metallisierung der ionenspurgeätzten Polymere darstellt, wurden in dieser Arbeit weitergehende Untersuchungen zur Sn(II)-Ag(I)-Methode sowie zu einer alternativen Vorgehensweise angestellt. Für die Details der Aktivierungsprozesse sowie die erfolgten Weiterentwicklungen sei daher auf Kapitel 4 verwiesen, während hier lediglich die grundlegenden Verfahren aufgeführt werden.

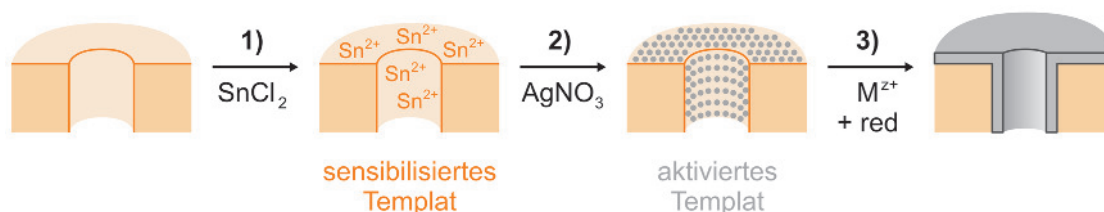


Abbildung 3.3.: Schema der Reaktionsschritte vom ionenspurgeätzten Templat bis zur Abscheidung metallischer Nanoröhren unter Nutzung der Standardaktivierung. (1) Sensibilisierung (Ausbildung von reduzierend wirkenden Oberflächenkomplexen). (2) Aktivierung (Bedeckung der Templatoberfläche mit Ag-Nanopartikeln). (3) Stromlose Metallabscheidung (Wachstum der Nanoröhren).

Für die konventionelle Aktivierung mit Sn(II) und Ag(I) wurden die Polymertemplate zunächst in einer Lösung aus SnCl_2 (42 mM) und Trifluoressigsäure (71 mM) in Methanol : Wasser = 1 : 1 für mindestens 45 min sensibilisiert. Die Säure verhindert dabei das Ausfallen von oxidischen oder hydroxidischen Zinnverbindungen. Durch die Bildung von Oberflächenkomplexen des Sn(II) wird auf der Polymeroberfläche eine reduzierende Umgebung geschaffen. Nach gründlichem, zweifachem Waschen mit Ethanol, das der Entfernung anhaftender Sensibilisierungslösung dient, werden die Template für mindestens 3 min in die Aktivierungslösung gegeben. Diese besteht aus einer wässrigen Lösung von AgNO_3 (59 mM) und Ammoniak (230 mM). Der Ammoniak dient der Komplexbildung und Stabilisierung der Ag-Quelle.

Die Bildung von Ag-Nanopartikeln kann anhand der rasch stattfindenden, leichten Braunfärbung der Template beobachtet werden. Nach zweimaligem Waschen mit Ethanol, gefolgt von Wasser, wurden die aktivierten Template sofort in die jeweiligen stromlosen Abscheidungsbad gegeben. Abb. 3.3 fasst die Schritte der Standardaktivierung schematisch zusammen.

Im Fall der in Kapitel 4.2 vorgestellten Quellaktivierung wurden die Template 30 min in einer Lösung des Reduktionsmittels sensibilisiert. Bei PC kam dabei Methanol, bei PET 1,4-Dioxan zum Einsatz. Soweit nicht anders angegeben, betrug die Konzentration des Reduktionsmittels jeweils 0.2 M. Danach wurden die Template zweimal kurz mit Wasser gewaschen und - soweit nicht anders vermerkt - in Aktivierungslösungen mit einer Metallkonzentration von 59 mM gegeben. Als Metallpräkursoren dienten PdCl_2 (gelöst mit 5 eq HCl), AgNO_3 , AuCl_3 (gelöst in 2 M HCl) und H_2PtCl_6 -Lösung. Nach der Aktivierung wurden die Template gründlich mit Wasser gewaschen und sofort in die entsprechenden stromlosen Abscheidungsbad gegeben. Abb. 3.4 fasst die Schritte der Quellaktivierung schematisch zusammen.

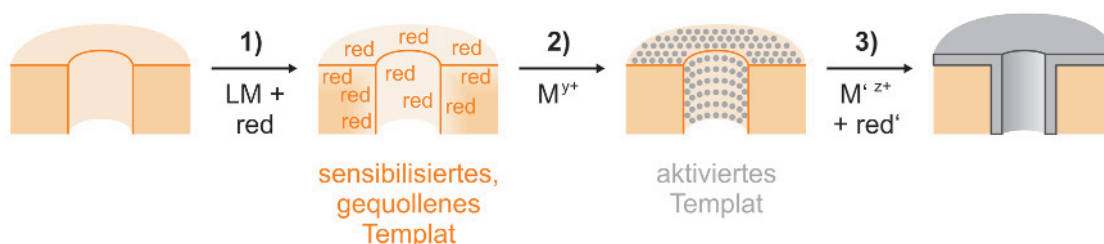


Abbildung 3.4.: Schema der Reaktionsschritte vom ionenspurgeätzten Template bis zur Abscheidung metallischer Nanoröhren unter Nutzung der Quellaktivierung. **(1)** Die Tränkung des Templates in der Lösung eines Reduktionsmittels in einem geeigneten Lösungsmittel (LM), in dem das Polymer unter weitgehendem Strukturhalt etwas aufquillt. Das Reduktionsmittel wird dabei in die Polymermatrix aufgenommen (Sensibilisierung). **(2)** Aktivierung durch Transfer des sensibilisierten Templates in eine Metallsalzlösung und die dort stattfindende Ausfällung metallischer Nanopartikel. **(3)** Stromlose Metallabscheidung (Wachstum der Nanoröhren).

3.3 Stromlose Metallabscheidung

Aufgrund der umfangreichen Zahl an Einflussgrößen (siehe Kapitel 2.3.3) erfolgte die Entwicklung der stromlosen Abscheidungsbad in dieser Arbeit nach einer gründlichen theoretischen Vorbereitung, die der rationalen Einengung des Parameterraums diene. Wie sich im Verlauf zeigte, waren das Wissen um die spezifischen Reaktivitäten der verwendeten Metalle, die Kenntnis bereits bestehender stromloser Abscheidungsreaktionen und nicht zuletzt die chemische Intuition sowie die sorgfältige Planung und Beobachtung der Experimente entscheidend für die erfolgreiche Entwicklung der neuen Protokolle. Nachfolgend werden einige grundlegende Konzepte und Arbeitsstrukturen dargelegt, die dabei regelmäßig zum Einsatz kamen.

Im Falle der Neuentwicklung stromloser Abscheidungsbad wurden zunächst die Grundkomponenten des metastabilen Redoxpaars festgelegt. Als Metallquelle dienten dabei gebräuchliche Ausgangsverbindungen (einfache Metallsalze üblicher Oxidationsstufe), bei der Bestimmung des Reduktionsmittels wurde die exzellente Übersichtsarbeit von Ohno [179] herangezogen. Dort wurde die Aktivität verschiedener Metalle in der elektrokatalytischen Oxidation verschiedener Reduktionsmittel ermittelt. Auf Basis dieser Informationen können Redoxpaare gewählt werden, die eine effektive Umsetzung des Reduktionsmittels auf der Oberfläche des im Lauf der Reaktion abgeschiedenen Metalls ermöglichen. Bei der Verbesserung bestehender Prozeduren wurden das eingesetzte Metallsalz und das Reduktionsmittel beibehalten. Bis auf die Ausnahme der Au-Abscheidungen wurde dabei gezielt auf die Verwendung kommerzieller Elektrolyte verzichtet (die in der Regel unbekannte Additive enthalten), um die exakte Zusammensetzung der Abscheidungsbad kontrollieren zu können.

In beiden Fällen wurde sich bezüglich der Konzentration der Reaktanden an bereits bestehenden oder verwandten Abscheidungen orientiert. Als Haupteinflussgröße zur Steuerung der Reaktion diente die Veränderung der Oxidationseigenschaften des Metallkations durch Wahl geeigneter Liganden. Dabei wurden Liganden ausgeschlossen, die Schwefelatome beinhalteten, deren möglicher Einbau in die erzeugten Metallstrukturen nachteilige Effekte auf die katalytischen Eigenschaften erwarten ließ. Als Ausnahme ist die stromlose Au-Abscheidung zu nennen, die auf den weichen Liganden Sulfit angewiesen ist, um das hochaktive Au(I) zu stabilisieren [136]. Die Kontrolle über diese Reaktion wurde nicht durch Einsatz neuer Liganden, sondern durch Zusatz von Adsorbatbildnern gesteigert. Details dazu sind in der Diplomarbeit des Autors [213] und in Kapitel 5.8 zu finden. Wasserlöslichkeit, gute Verfügbarkeit und Luftstabilität waren weitere Ausschlusskriterien in der Ligandenwahl. Zum Einsatz kamen Halogenide sowie diverse Komplexbildner

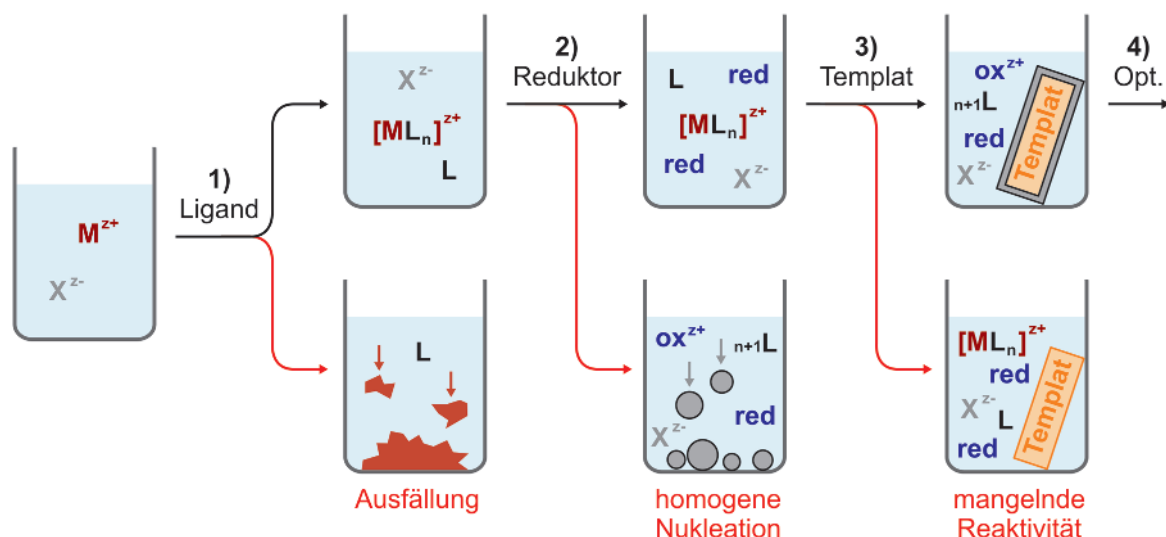


Abbildung 3.5.: Schema der Entwicklung stromloser Abscheidungsbadern ausgehend von einer einfachen Metallsalzlösung. Rote Pfeile markieren unerwünschte Reaktionspfade, die z.T. durch Anpassung der Reaktionsbedingungen vermieden werden können. **(1)** Zugabe eines Liganden führt zur Ausbildung einer homogenen Lösung. **(2)** Zugabe eines Reduktionsmittels führt zur Ausbildung eines metastabilen Reaktionsgemisches. **(3)** Zugabe eines aktivierten Templats führt zur selektiven Metallisierung. **(4)** Untersuchung der abgeschiedenen Metallfilme, Optimierung der Reaktionsbedingungen.

mit Stickstoff- und Sauerstoff-Donoratomen. Als wichtigste funktionelle Gruppen sind Carbonsäuren, Amine, Hydroxygruppen und heteroaromatische Systeme zu nennen. Sowohl monodentate als auch chelatbildende Liganden wurden verwendet.

Die für die Reaktionen in Frage kommenden Liganden wurden unter Berücksichtigung der spezifischen Koordinationschemie der eingesetzten Metallkationen vorselektiert [234, 235]. So wurden z.B. für Ag ausschließlich stickstoffhaltige Komplexbildner gewählt, da dieses Metall als relativ weiche Lewis-Säure zu Sauerstoff nur mäßig starke Bindungen ausbildet, während mit Halogeniden schwerlösliche Niederschläge erhalten werden. Ein anderes Beispiel ist das Ni, dessen im Vergleich zu seinen Homologen Pd und Pt schwache Komplexe in der Regel Sauerstoffdonor-Liganden und Chelatbildner benötigen, um ein Ausfallen von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in den basischen Abscheidungsbadern zu verhindern. Im Falle des Rh wurden heteroaromatische Liganden gewählt, die die Reduktionseigenschaften des Zentralkations günstig beeinflussen und zudem die zu erwartenden Rh(I)-Intermediate effektiv stabilisieren [236] (siehe Kapitel 5.2).

Trotz dieser Überlegungen verblieb meist eine größere Anzahl an potentiellen Liganden, die vor dem Einsatz in umfangreicheren Versuchsreihen in einem Rasterverfahren auf ihre grundsätzliche Eignung überprüft wurden. Diese Testexperimente wurden nach einem festgelegten Schema durchgeführt (Abb. 3.5):

Zunächst wurden Lösungen des Metallsalzes mit den potentiellen Liganden versetzt. Um eine weitgehend vollständige Komplexbildung sicherzustellen, wurden dabei entsprechend der jeweils von dem Zentralteilchen bevorzugten Koordinationsstöchiometrie Ligandenüberschüsse verwendet. Hierbei stellt Pt, bei dem eine Teilsubstitution der Liganden zur gewünschten Reaktivität führte (siehe Kapitel 5.5), eine Ausnahme dar. Bei Metallen wie Pd und Pt, die zu inerten Komplexen und einem gehemmten Ligandenaustausch neigen, war zusätzlich eine Wärmebehandlung der Lösungen nötig. Carbonsäurebasierte Liganden benötigten zudem oft die Zugabe von Basen, um deren Löslichkeit durch Deprotonierung zu verbessern. Versuche, in denen es bei der Ligandenzugabe zur Bildung schwerlöslicher Niederschläge oder bereits zum Zerfall der Reaktionslösung kam, wurden verworfen. Gelang es, eine homogene Lösung des Metallkomplexes zu erhalten, wurde in einem zweiten Schritt ein Überschuss des Reduktionsmittels zugegeben. Erneut wurden Versuche, in denen Niederschlagsbildung oder homogene Nukleation von Metall auftraten, verworfen. In ausreichend stabile Lösungen wurde ein Stück aktiviertes Polymer gegeben. Gelang es so, ein heterogenes Metallfilmwachstum herbeizuführen (ggf. durch Variation des pH-Werts, der Stoffkonzentrationen, des Aktivierungsgrads und der Temperatur), wurden diese Badzusammensetzungen und Reaktionsbedingungen als Ausgangspunkt für weitergehende Optimierungsexperimente gewählt.

3.3.1 Herstellung der Abscheidungs-bäder

Bei der Anmischung der stromlosen Abscheidungs-bäder ist auf die Reihenfolge zu achten, in der die verschiedenen Komponenten miteinander vermischt werden. So darf z.B. das Metallsalz vor erfolgter Komplexbildung nicht mit dem Reduktionsmittel in Kontakt kommen. Ist eine Temperaturerhöhung nötig, um den Ligandenaustausch herbeizuführen, bietet sich eine Abkühlung der Lösung vor Zugabe des Reduktionsmittels an. Starke pH-Schwankungen (vor allem in Richtung hoher pH-Werte) und die Zugabe konzentrierter Reduktionsmittel zu bereits hergestellten Bädern sollten ebenfalls vermieden werden. Alle genannten Punkte dienen der Vermeidung homogener Nukleation, die die Abscheidungs-bäder unbrauchbar macht.

Üblicherweise wurde daher bei der Badherstellung folgende Vorgehensweise eingehalten: Zunächst wurden getrennt voneinander zwei Teillösungen erstellt. Eine Lösung enthielt die Oxidationskomponente (Metallquelle und Ligand), die andere das verdünnte Reduktionsmittel. Stoffe, die der Einstellung des pH-Werts dienen, wurden einer dieser Teillösungen zugesetzt, um die nachträgliche Zugabe von Säuren und Basen zu den Abscheidungs-bädern zu vermeiden. Erst unmittelbar vor Beginn der stromlosen Abscheidungsreaktion wurden die beiden Komponenten gemischt. Im Ergebnisteil werden der Einfachheit halber lediglich die Gesamtkonzentrationen der beteiligten Stoffe in den fertigen Abscheidungs-bädern angegeben.

3.3.2 Synthese und Aufbereitung der metallischen Nanoröhren

Zur Initiierung der stromfreien Metallisierung wurden die aktivierten Template in entsprechend temperierte Abscheidungs-bäder gegeben. Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurden die nun beschichteten Template aus den Reaktionslösungen genommen, gründlich mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Eine erste Beurteilung des Metallisierungsgrads sowie der Selektivität und Homogenität der Metallabscheidung konnte bereits anhand des optischen Eindrucks der Template vorgenommen werden (Abb. 3.6 a-d). Das bei den PC-Folien produktionstechnisch bedingte Auftreten einer rauen und glatten Seite spiegelte sich ebenfalls im Erscheinungsbild der Metallfilme wider (Abb. 3.6 e,f).

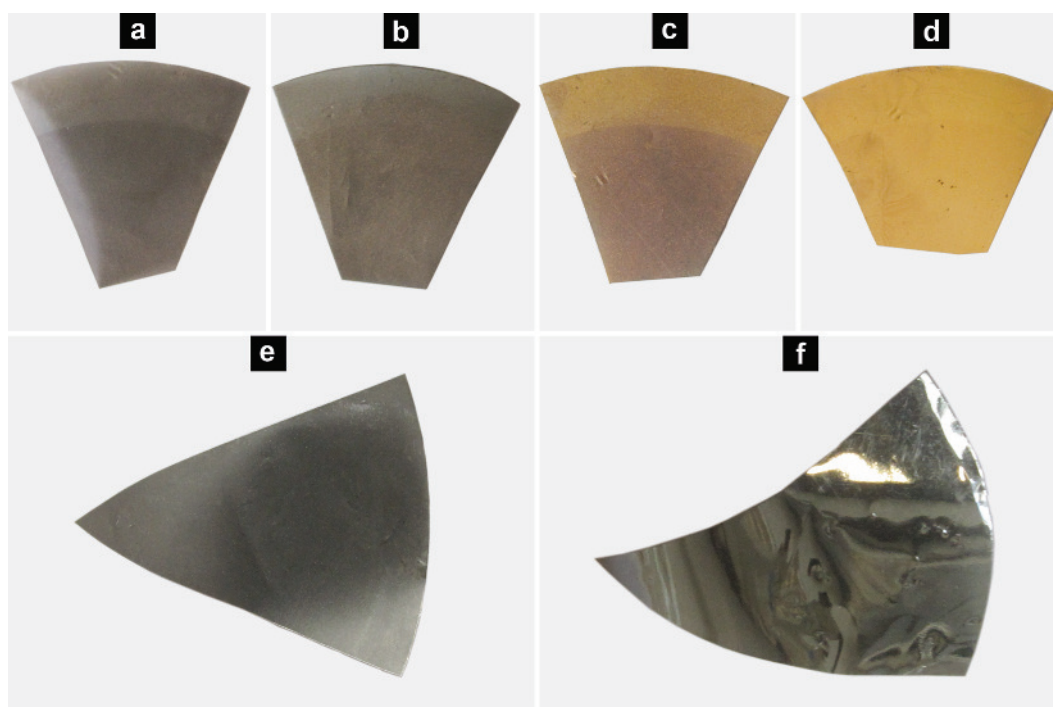


Abbildung 3.6.: Photographien von stromlos metallisierten, ionensurgeätzten Polymertemplaten. **(a-d)** Gleichmäßig mit Au beschichtete Template mit von links nach rechts ansteigendem Metallisierungsgrad (jeweils betrachtet von der rauen Seite). Der mittlere, ionensurgeätzte Teil der Template fällt durch einen erhöhten Kontrast auf. Mit steigender Schichtdicke findet ein Übergang des nanopartikulären optischen Verhaltens zu dem des massiven Metalls statt. **(e)** Matt erscheinendes, stromlos palladiertes Templat (raue Seite). **(f)** Die glatte Seite des in (e) gezeigten Templats fällt durch intensiven metallischen Glanz auf.

Je nach Verwendungszweck wurden weitere Aufarbeitungsschritte unternommen. Im Fall der Durchflusseexperimente und einiger Charakterisierungen (TEM, z.T. XRD und UV/Vis) wurden die Nanoröhren in den Templaten belassen. Für

andere Katalyseexperimente und Charakterisierungsmethoden wurden die Nanoröhren mit geeigneten Lösungsmitteln von der Polymermatrix befreit (PC: Dichlormethan [23], PET: heißes *o*-Chlorphenol [237]). Beide Chemikalien sind mit Vorsicht zu handhaben. Während Dichlormethan als krebserregend eingestuft ist, ist bei *o*-Chlorphenol die Giftigkeit und der sehr intensive, unangenehme Geruch zu beachten [237]. Weiterhin ist auf die mehrfache Wechselung des Lösungsmittels und ausreichende Auflösungszeiten zu achten, um die vollständige Entfernung der Polymere zu gewährleisten. Für cyclovoltammetrische Untersuchungen (Kapitel 3.4.4) wurden zusätzliche Reinigungsschritte mit Natronlauge und verdünntem Hydrazin durchgeführt.

Teilweise wurde ebenfalls der Metallfilm auf den äußeren Templatoberflächen entfernt. Dies gelang durch vorsichtiges Reiben der metallisierten Template auf mit Ethanol angefeuchtetem Schleifpapier. Nach vollständiger Entfernung erschienen die Templatfolien matt und dunkel, während verbleibende Reste des Oberflächenfilms durch metallischen Glanz auffielen. Nach Entfernung der Polymermatrix (Auflösung des Polymers mit Dichlormethan oder *o*-Chlorphenol, Aufreinigung durch wiederholtes Zentrifugieren und Austauschen des Lösungsmittels) konnten so Suspensionen von Nanoröhren erhalten werden. Um besonders rückstandsfreie Suspensionen für Katalyseexperimente und Oberflächenanalytik (z.B. XPS, siehe Kapitel 3.4.5) zu erhalten, wurden die chlorierten Lösungsmittel in den letzten beiden Zentrifugationen durch Diethylether ersetzt. Zu beachten ist hierbei die unterschiedliche Dispergierbarkeit der Nanoröhren in organischen Lösungsmitteln. Während diese in Lösungsmitteln wie Dichlormethan gut gelingt, tritt in polarerer Medien wie Ethern eine leichte, in Alkoholen oder Wasser eine starke Zusammenlagerung auf. Suspensionen mechanisch stabiler Nanoröhren wiesen einen dem jeweiligen Metall entsprechenden Farbton und Glanz auf und sedimentierten in der Regel nach kurzer Zeit. Durch Strömungen bildeten sich in den Suspensionen Schlieren, möglicherweise bedingt durch die Ausrichtung der hochgradig anisotropen Nanostrukturen durch Scherkräfte [238] (Abb. 3.7).



Abbildung 3.7.: Photographien einer Suspension von Cu-Pt-Nanoröhren (siehe Kapitel 5.6.2) in Dichlormethan. Das linke Bild zeigt die durch Schwenken einer kreisförmigen Strömung ausgesetzte Suspension, im rechten Bild wurden durch leichtes Erwärmen der Unterseite des Probengefäßes Konvektionsbewegungen verursacht.

3.4 Charakterisierungsmethoden

In diesem Unterkapitel werden die in dieser Arbeit eingesetzten Charakterisierungsmethoden und die jeweiligen Probenpräparationen und Messvorgänge beschrieben.

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde standardmäßig eingesetzt, um die Qualität der Nanoröhrensynthesen zu beurteilen. Zum Einsatz kam dabei ein JSM-7401F Mikroskop (JEOL, Feldemitter), für das freundlicherweise regelmäßig Messzeit von der Materialforschungsgruppe an der GSI zur Verfügung gestellt wurde. Das Mikroskop verfügte über einen XFlash 5030 Detektor (Bruker) für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).

Zur Vermessung wurden üblicherweise Stücke der metallisierten PC-Template auf Si-Waferstücke gelegt, die zur Verbesserung der Leitfähigkeit durch Kathodenzerstäubung mit einem dünnen Au-Film bedeckt wurden (Balzers SCD 050 Sputter Coater (Bal-Tec), Beschichtung bei einer Stromstärke von 40 mA über 120 - 240 s). Nach gründlicher Entfernung des Polymers mit Dichlormethan verblieb ein Teil der metallischen Strukturen auf den Waferstücken. Um ein Wegschwemmen der Nanostrukturen zu vermeiden, ist auf eine vorsichtige Aufbringung und Wegnahme des Lösungsmittels zu achten. Die Nanostrukturen in PET-Template wurden wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben in Suspensionen überführt und dann auf die Waferstücke getropft. Anschließend wurden die Proben mit Kohlenstoffpaste auf Aluminiumträger geklebt. Die elektronenmikroskopischen Messungen erfolgten bei Beschleunigungsspannungen von 5 - 25 kV im Sekundärelektronenmodus.

3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ausgewählte Proben, deren Nanostruktur mit hoher Auflösung untersucht werden sollte, wurden transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Die große Mehrzahl der Messungen wurde in Zusammenarbeit mit Mitgliedern des Fachgebiets Geomaterialwissenschaft (Dr. Stefan Lauterbach, Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe) von Ulrike Kunz (Fachgebiet Physikalische Metallkunde) an der TU Darmstadt durchgeführt. Zum Einsatz kam dabei ein FEI CM 20 Mikroskop mit einem LaB₆-Emitter. Die im System HCOOH-Pt(IV) abgeschiedenen Pt-Nadeln wurden von Benedikt Peter untersucht (Fachgebiet Erneuerbare Energien). Für EDX-Messungen war das Mikroskop mit einem Oxford Model 6767 Detektor ausgerüstet. Die Pd-, Cu-, Cu-Pt- und Ni-Nanoröhren wurden von Dr. Mehtap Özaslan an der TU Berlin mit einem FEI Tecnai G2 S-TWIN Mikroskop untersucht. Ausgestattet war dieses Mikroskop mit einem LaB₆-Emitter, einer Gatan MS 794 P CCD-Kamera und einem EDX-Detektor.

Die Nanoröhren-Proben wurden als Mikrotom-Dünnschnitte vermessen. Zur Herstellung der Schnitte wurden die metallisierten Template zunächst in Harz (Araldit 502©) eingebettet, das 16 h bei 60 °C ausgehärtet wurde. Anschließend wurden mit einem Reichert-Jung Ultracut E Ultramikrotom etwa 70 nm dicke Schnitte angefertigt und diese auf TEM-Netzen befestigt. Die kohlenstoffgeträgerten Rh-Partikel wurden als verdünnte Suspension auf ein TEM-Netz aufgetragen. Alle TEM-Messungen erfolgten bei 200 kV Beschleunigungsspannung.

3.4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie wurde regelmäßig zur Phasenanalyse der Nanostrukturen herangezogen. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Strukturforchung der TU Darmstadt von Jean-Christophe Jaud und Dr. Joachim Brötz vorgenommen. Die Untersuchungen an templateeingebetteten Nanoröhren erfolgten dabei an einem PTS 3003 (Seifert) mit einer Cu-Anode und einem primärseitigen Röntgenspiegel. Sekundärseitig wurden ein Schlitzsystem und eine Soller-Blende verwendet. Die polymerfreien Ni- und Rh-Proben wurden in einer Mischung aus Isoamylacetat und Kollodium (4:1) dispergiert, zwischen Acetatfolien geklebt und in Transmissionsgeometrie vermessen. Zum Einsatz kam dabei ein Stoe Stadi P mit einem primärseitigen Ge(111)-Monochromator und Mo-K_{α1}-Strahlung.

Einkristallmessungen wurden von Ingrid Svoboda an einem Xcalibur Diffraktometer mit einem Sapphire-II CCD Detektor von Oxford-Diffraction durchgeführt, das mit dem CrysAlis CCD Programm angesteuert wurde. Als Strahlungsquelle diente eine Enhanced Source mit Graphit-Monochromator und Mo-K_α-Strahlung mit einem 0.5 mm Kollimator. Die Daten wurden mittels Omega-Scans gewonnen. Die Datenreduktion und die empirische Absorptionskorrektur wurden mit dem CrysAlis-RED Programm durchgeführt. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 verfeinert (Sheldrick, 1997). Die Wasserstoffatome der Aminogruppen wurden durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und deren Position verfeinert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert (C-H-Abstand 97 pm). Für alle Wasserstoffatome wurden die isotropen Temperaturparameter auf 1.2 U_{eq} der Mutteratome gesetzt.

3.4.4 Cyclovoltammetrie (CV)

Die cyclovoltammetrischen Messungen erfolgten zur Bestimmung diverser elektrokatalytischer Aktivitäten und wurden in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Erneuerbare Energien vorgenommen. Dabei wurde in Dreielektrodenanordnung mit einem Gamry Reference 600™ Potentiostaten gearbeitet. Der Aufbau bestand aus einer 75-mL-Glaszelle (der Elektrolyt wurde nach Bedarf magnetisch gerührt), einer Referenzelektrode (Ag|AgCl), einer inerten Gegenelektrode (Pt-Netz) und einer Glaskohlenstoff-Arbeitslektrode (GC), die mit dem Katalysator beschichtet wurde. Für die elektrochemischen Messungen an Ni wurde zudem eine selbstgebaute Arbeitslektrode aus Ni-Draht (Wicklung um einen Stab, Isolation mit Nagellack) eingesetzt.

Im Fall der Nanoröhren erfolgte die Aufbringung der Katalysatoren entweder durch Auflösung eines Templatstücks auf der Elektrode (Pt) oder alternativ durch Auftropfen einer Nanoröhren-Suspension (Ni, Rh, Ag-Pd). Im Fall der rußgeträgerten Pt- und Pt-Ru-Referenzkatalysatoren wurden jeweils 5 µL Tinte auf die GC-Elektrode pipettiert und diese für 10 min bei 90 °C getrocknet. Die Tinten wurden durch Ultraschall-Dispergierung von 15 mg Katalysatorpulver in 1 mL Wasser und 0.5 mL Nafionlösung hergestellt.

Die Elektrolytzusammensetzung und die Zyklierbedingungen werden an den jeweiligen Stellen im Ergebnisteil genannt. Vor den Versuchen wurde der Elektrolyt etwa 10 - 15 min mit Stickstoff durchspült, um Sauerstoff zu entfernen. Während der elektrochemischen Charakterisierungen wurde der Stickstoffstrom über den Elektrolyten geleitet. Es werden nur Zyklen gezeigt, die sich zeitlich stabilisiert haben. Im Fall der amperometrischen Detektion des elektroaktiven Wasserstoffperoxids wurde der Elektrolyt gerührt (etwa 400 Umdrehungen pro Minute), um eine zeitliche Verarmung des Analyten an der Elektrode zu verhindern. Mit dem Messbeginn wurde gewartet, bis das Stromsignal des Reinelektrolyten einen konstanten, minimalen Wert erreichte.

3.4.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Messungen wurden mit einem Zweistrahl-Spektrometer der Marke ATi Unicam UV4 durchgeführt. Einsatzgebiet dieser Methode war die zeitliche Verfolgung der Umsätze während der Nanoröhren-katalysierten Nitrophenolreduktionen sowie die Analyse der Ag-Beladung aktivierter Template.

Für die Nitrophenolreduktion wurde ein Nucleopore® Zellfiltrations-Set verwendet. Die Filtrationsfolie wurde dabei gegen eine Nanoröhren-Membran ausgetauscht, deren Porendurchmesser im gegebenen Aufbau einen einfachen Durchfluss sicherstellte (Minimum: etwa 500 nm). Die Reaktionslösung wurde gleichmäßig mit einer Glasspritze durch den aufgeschraubten Filter gepresst und gesammelt. Die Lösungen enthielten vor Reaktionsbeginn stets 0.084 mM 4-Nitrophenol und einen hohen Überschuss an NaBH_4 (60 mM). Für alle Durchflussexperimente wurden 3 mL Probenvolumen verwendet. Dies erleichtert den Vergleich mit den oft direkt in UV/Vis-Küvetten dieses Volumens durchgeführten Experimenten in der Literatur. Zur Ermittlung der UV/Vis-Spektren wurden die Probenlösungen in eine Quarzglasküvette gegeben und gegen eine ungefüllte Küvette vermessen. Zur Vermeidung von Messstörungen durch Blasenbildung (NaBH_4 -Zersetzung) wurde eine schnelle Abtastrate von 240 nm min^{-1} gewählt. Der gemessene Bereich erstreckte sich von 250 - 500 nm.

Für die Untersuchung der Ag-Beladung wurden aktivierte Streifen von PC-Templaten mit Ethanol befeuchtet und unter der Ausnutzung der Adhäsion an der Wandung der Quarzküvette befestigt. Da die Template über eine raue und eine glatte Seite verfügen, wurde für deren optische Vermessung eine einheitliche Positionierung verwendet (glatte Seite zur Küvettenwand). Die dargestellten Spektren reichen von 300 - 800 nm und stellen Differenzspektren dar, von denen der Beitrag des Ethanols, des Polymers und der Quarzküvette durch eine Blindprobe im zweiten Strahlengang abgezogen wurde. Vor der Messung wurden die Template, die in Salzlösungen gelagert wurden, gründlich mit Ethanol gewaschen, um überstehende Lösung zu entfernen. Die Scanrate dieser Messungen betrug 120 nm min^{-1} . Um Unterschiede im Polymeruntergrund auszugleichen, der sich durch leichte Variationen der Streifenbreite ergab, wurden sie auf die Absorption bei 800 nm normiert.

3.4.6 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie wurde eingesetzt, um in relevanten Fällen die Bindungssituation auf Nanoröhren-Oberflächen aufzuklären. Die Messungen wurden von Anne Fuchs und Dr. Eric Mankel aus dem Fachgebiet Oberflächenforschung vorgenommen. Dabei kam ein Escalab 250 Spektrometer sowie monochromatische Al-K_α -Strahlung mit $\Delta(h\nu) \leq 0.4 \text{ eV}$ zum Einsatz. Die Spektren wurden mit Passenergien von 50 eV (Übersichtsspektren) und 10 eV (Detailspektren) bei Raumtemperatur und einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$ aufgenommen. Die Bindungsenergieskala der Detailspektren wurde mittels Kathodenzerstäubung gesäuberter Metalloberflächen (Ag, Cu) kalibriert. Daher entspricht der Skalenursprung der Fermienergie der Proben. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm XPSPEAK41 unter Verwendung einer Shirley-Untergrundkorrektur.

3.4.7 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Infrarotspektroskopie kam einmalig zum Einsatz, um die während einer neuen Aktivierungsprozedur in den Polymeren stattfindenden Änderungen der chemischen Zusammensetzung zu analysieren. Verwendet wurde ein FTIR-Spektrometer der Marke Nicolet Magna-IR 550 mit 2 cm^{-1} spektraler Auflösung. Die Spektren wurden in Transmissionsgeometrie durch Aufaddierung von 16 Einzelmessungen erhalten. Die Fläche der Absorptionsbanden wurde mit der Basislinienmethode (linearer Untergrund) mit einer Fitting-Software (fityk V0.98) ermittelt.

3.4.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie wurde in dieser Arbeit einmalig eingesetzt, um die Änderung der Oberflächenstruktur des Polymertemplats während einer neuen Aktivierungsprozedur zu untersuchen. Genutzt wurde ein MFP-3D Mikroskop (Asylum Research), das freundlicherweise vom CSI (Center of Smart Interfaces, Darmstadt) für die Messung zur Verfügung gestellt wurde. Die Versuche wurden von Aldin Radetinac aus dem Fachgebiet Dünne Schichten durchgeführt und erfolgten an Proben, die mit Klebeband auf Glas-Objektträgern befestigt waren. Gemessen wurde im intermittierenden Modus im attraktiven Kraftregime mit geringer Kraft. Dabei kamen Pt-beschichtete Si-Blattfedern (NT-MDT) mit Resonanzfrequenzen von 140 - 390 kHz zum Einsatz.

3.4.9 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektroskopie wurde für die Analyse der Zusammensetzung der Ag-Pd-Komposit-Nanoröhren eingesetzt. Die Messungen wurden von Renate Benz mit einem Perkin Elmer Optima 3000 Spektrometer durchgeführt. Dabei

wurde eine relativ kleine Probenmenge in Königswasser aufgelöst, um die Bildung von AgCl-Niederschlägen zu vermeiden. Anschließend wurden eine Blindprobe sowie zwei Verdünnungen des Aufschlusses vermessen. Die Homogenität der Lösung wurde durch drei unabhängige Messungen bestätigt.

3.4.10 Brunauer-Emmett-Teller-Gasadsorptionsmessung (BET)

Mit der BET-Methode wurden die Oberfläche und die Porosität stromfrei erhaltener Rh-Nanostrukturen durch Stickstoffad- und desorption untersucht. Die Messung und Auswertung wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) von Dr. Zhiron Zhao-Karger am Institut für Nanotechnologie durchgeführt. Dazu wurde die Probe 3 h bei 70 °C entgast und an einem Micromeritics ASAP®2020 bei 77 K mit Stickstoff beladen. Die spezifische Oberfläche wurde aus der Stickstoffadsorption im Bereich 0.06 - 0.30 des relativen Drucks p / p_0 berechnet. Das Gesamtporenvolumen wurde aus der beim relativen Druck von 0.95 adsorbierten Stickstoffmenge bestimmt. Die Porengrößenverteilung wurde mit einem NLDFT-Modell (nicht-lokale Dichtefunktionaltheorie) aus dem Adsorptionszweig der Isotherme berechnet [239]. Zum Vergleich wurde auch eine Berechnung nach der BJH-Methode (Barrett, Joyner & Halenda) vorgenommen, die zu ähnlichen Resultaten führte.

4 Ergebnisse zur Templataktivierung

Wie in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 ausführlicher dargelegt, ist die Aktivierung ein der stromfreien Metallisierung von Polymeren vorgeschalteter Prozess, der benötigt wird, um die autokatalytische Abscheidungsreaktion anzustoßen. Die Eignung des Aktivierungsschrittes spiegelt sich daher direkt in der Qualität der mit der stromlosen Abscheidung erhaltenen Produkte wieder. Als wichtige Kenngrößen können die Dichte (sowie deren Gleichmäßigkeit) und die Größe (sowie deren Verteilung) der durch die Aktivierung auf der Polymeroberfläche abgeschiedenen metallischen Nanopartikel genannt werden. Zusätzlich können die Keimpartikel unterschiedliche Reaktivitäten in den darauffolgenden stromlosen Abscheidungen aufweisen. Idealerweise sind die Partikel aktiv, klein sowie dicht und homogen verteilt. Durch stromlose Metallabscheidung auf den Keimen bilden sich zunächst Inseln, die später zu Filmen zusammenwachsen. Eine geringe Dichte aktiver Keime führt also zu inhomogenen Filmen, die erst bei hohen Dicken geschlossen sind. Die Einflüsse der beschriebenen Aktivierungsfaktoren auf die stromfreie Nanoröhrensynthese werden schematisch in Abb. 4.1 zusammengefasst.

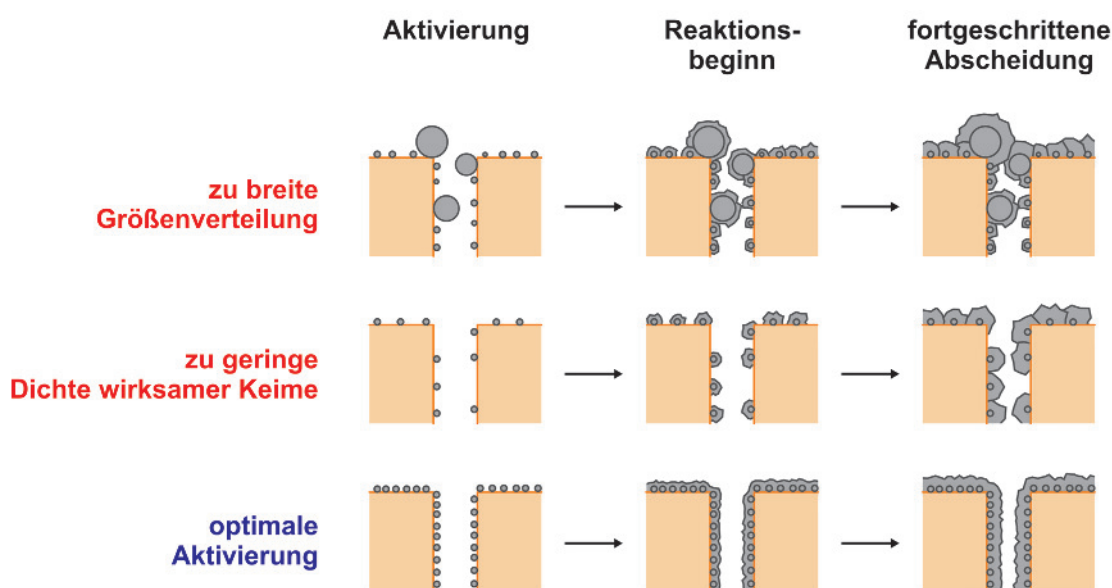


Abbildung 4.1.: Schema zum Einfluss der Dichte und Größenverteilung der während der Aktivierung auf den Templaten verankerten Keime auf die stromfreie Nanoröhrensynthese.

Da die Nutzung der stromlosen Metallabscheidung zur Herstellung von Nanomaterialien - vor allem, wenn diese wie metallische Nanoröhren eine komplexe Geometrie aufweisen - auf eine besonders hohe Strukturpräzision angewiesen ist, werden hier überdurchschnittliche Ansprüche an die Templataktivierung gestellt. Abb. 4.2 zeigt zur Veranschaulichung Beispiele ungenügend aktivierter Template, in denen die Bildung metallischer Nanoröhren behindert war.

Trotz dieser Bedeutung wurde die von Martin vorgeschlagene zweistufige Aktivierung ionenspurgeätzter Polymere mit Sn(II) und Ag(I) [126, 136] bis auf eine Verzögerung der Reduktionsmittelzugabe zum stromlosen Abscheidungsbad [23] und eine Verlängerung der Sensibilisierungsdauer [23, 135] laut eingehender Literaturrecherche nicht weiter modifiziert. Es existiert lediglich eine Studie, in der der Einfluss zweier unterschiedlicher Sensibilisierungsbäder mit variierendem Sn(II)-Gehalt sowie der Sensibilisierungszeit für die Aktivierung in Pd(II)-Lösung auf die stromlose Abscheidung von Cu-Röhren untersucht wurde [154].

Eine direkte Beobachtung der im Aktivierungsschritt abgeschiedenen Nanopartikel fand jedoch genauso wenig statt wie die Suche nach einer Möglichkeit, deren Dichte kontinuierlich erhöhen zu können. Auch der Einfluss der Partikeldichte auf unterschiedliche Metallisierungsreaktionen wurde noch nicht systematisch erforscht. Die im Rahmen dieser Arbeit zu dieser Thematik durchgeführten Untersuchungen werden in Unterkapitel 4.1 behandelt, das auf einer Publikation des Autors basiert [240]. Daran schließt sich in Unterkapitel 4.2 die Vorstellung eines neuen Aktivierungsschemas an. In beiden Fällen ist es notwendig, für die Beurteilung der Aktivierungsqualität auf Nanoröhrensynthesen zurückzugreifen, die erst in Kapitel 5 vorgestellt werden. Diese werden hier lediglich unter dem Aspekt ihrer Reaktivität gegenüber unterschiedlich aktivierten Templaten behandelt. Die Entwicklung dieser Bäder, die Möglichkeiten zur Beeinflussung ihrer Abscheidungseigenschaften sowie zusätzliche Charakterisierungen der erhaltenen Metallstrukturen werden hingegen

ausführlich in Kapitel 5 beschrieben. Zwei Publikationen des Autors beziehen sich auf Ergebnisse dieses Kapitels [240, 241].

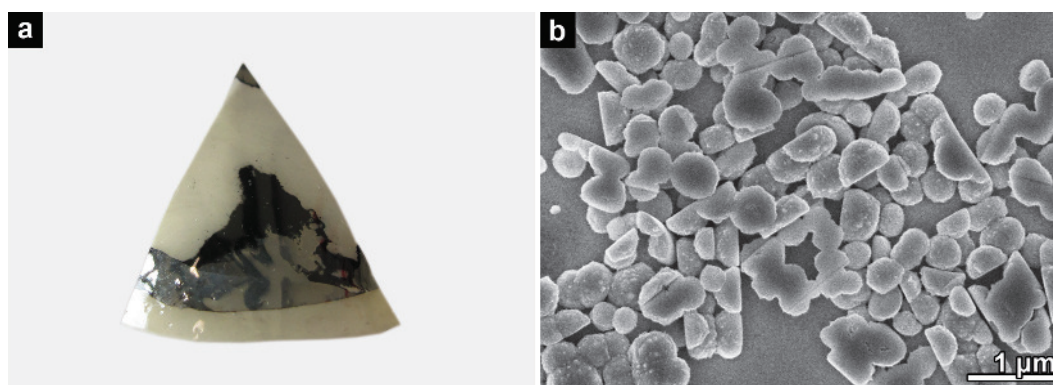


Abbildung 4.2.: Beispiele für makro- und nanoskopisch inhomogene stromfreie Metallisierungen, die durch ungenügende Aktivierung bedingt sind. **(a)** Photographie einer lückenhaft metallisierten Templatfolie. **(b)** REM-Aufnahme stromlos abgeschiedener Cu-Nanostrukturen. Aufgrund der geringen Keimdichte sind keine durchgängigen Röhren mit definierter Wandstruktur entstanden, sondern meist unzusammenhängende Partikel. Im Bild sind einige röhrenartige, poröse Fragmente zu erkennen, die aus aggregierten Partikeln bestehen, die aus erfolgreichen Nukleationsereignissen hervorgegangen sind.

4.1 Analyse und Optimierung der Standardaktivierung ionenspurgeätzter Polymertemplate

4.1.1 Erhöhung der Keimdichte durch Mehrfachaktivierung

Elektronenmikroskopische Analyse aktivierter Template

Für die Analyse der Bedeckung der Polymeroberfläche mit Ag-Nanopartikeln nach Sensibilisierung mit Sn(II) und Aktivierung mit Ag(I) (siehe Abschnitt 2.3.2) wurden aktivierte PC-Template bzw. die darin gebildeten, freistehenden Strukturen elektronenmikroskopisch untersucht. Wie schon in der Diplomarbeit des Autors beobachtet wurde [213], führt eine mehrfache Wiederholung der Sensibilisierungs- und Aktivierungsschritte nach dem Schema (Sensibilisierung - Reinigung mit Ethanol - Aktivierung - Reinigung mit Ethanol)_n zu einer Vertiefung der durch die Ag-Nanopartikel bedingten bräunlichen Farbe der Template. Diese Beobachtung deutet eine Erhöhung der Ag-Beladung an (Abb. 4.3).

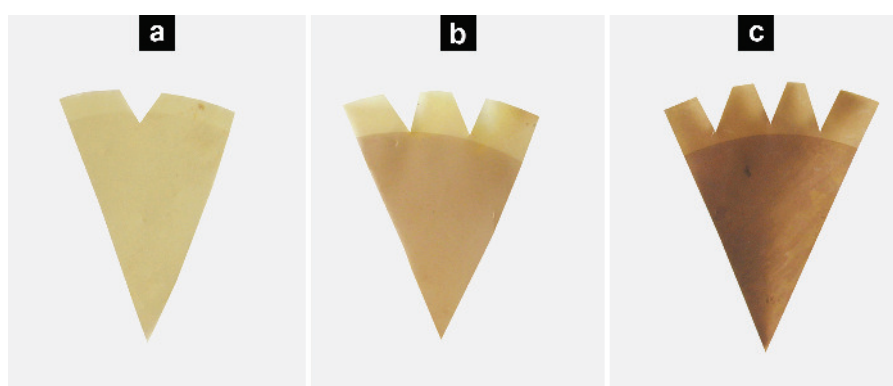


Abbildung 4.3.: Photographien unterschiedlich oft aktivierter Templatfolien. Man beachte die höhere Farbintensität im geätzten Bereich der Template, die auf die durch die vergrößerte Oberfläche gesteigerte Dichte an Ag-Partikeln zurückzuführen ist. **(a)** Standardaktivierung (einfach). **(b)** Dreifach wiederholte Aktivierung. **(c)** Fünffach wiederholte Aktivierung.

Um diesen Vorgang aufzuklären, wurde neben einer regulär aktivierten Templatfolie auch eine fünffach sowie eine zehnfach aktivierte Variante analysiert (Abb. 4.4). Bei der zehnfach aktivierten Probe wurden die Strukturen nach der

Entfernung des Templats mittels REM untersucht. Wie zu sehen ist, konnte die Ag-Bedeckung durch mehrfache Aktivierung deutlich gesteigert werden, was im Fall der zehnfach aktivierten Probe sogar zur Ausbildung freistehender Nanostrukturen führte.

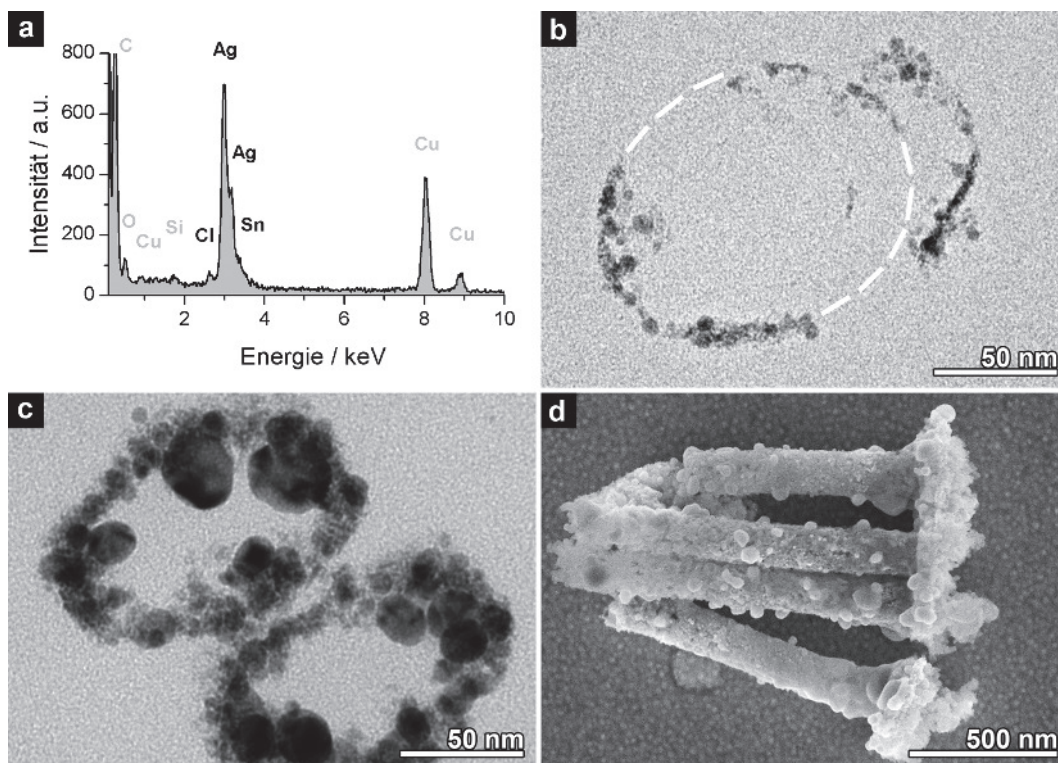


Abbildung 4.4.: (a) EDX-Spektrum der durch Aktivierung erhaltenen Nanostrukturen. Die grau gekennzeichneten Elemente können der Polymermatrix (C, O), dem Einbettungsharz (Si) und dem TEM-Netz (Cu) zugeordnet werden. (b) TEM-Bild eines einfach aktivierten PC-Templats. Ein Teil der Wand des Nanokanals ist durch den Mikrotomschnitt verschoben worden; die gestrichelte Linie deutet den vermuteten Verlauf der ursprünglichen Struktur an. (c) TEM-Bild eines fünffach aktivierten Templats. (d) REM-Bild von Fragmenten von Nanodrähten und dem Oberflächenfilm, die nach zehnfacher Aktivierung erhalten wurden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.

Die Zusammensetzung der abgeschiedenen Partikel wurde mit EDX bestimmt; ein repräsentatives Spektrum wird in Abb. 4.4 a gezeigt. Neben Ag als Hauptkomponente wurden auch zwei weitere in den Reaktionsbädern enthaltene Elemente in Spuren gefunden (Sn, Cl). Dieses Ergebnis stimmt mit der Analyse der Sn(II)-basierten Ag-Nanopartikel-Abscheidung auf SiO_2 -Kugeln überein [242]. Gemäß Gl. 2.6 entsteht während der Reaktion Sn(IV), das aufgrund seiner Schwerlöslichkeit am Templat gebunden bleiben kann [242]. Das Cl stammt aus der Sn-Quelle (SnCl_2) und verbleibt wahrscheinlich wegen seiner starken Wechselwirkung mit Ag-Oberflächen [243] oder in Form von AgCl-Niederschlägen trotz der nach der Aktivierung durchgeführten Waschschrte im Templat.

Gerade bei gering beladenen Proben wurde eine Fragmentierung der Röhrenstrukturen durch die Herstellung der Mikrotomsschnitte beobachtet (Abb. 4.4 b). Trotz der Delokalisation einiger Partikel zeigen die TEM-Ergebnisse, dass zumindest lokal dichte Filme kleiner Nanopartikel ($< 10 \text{ nm}$) erhalten werden. Die Annahme, dass diese Ausschnitte repräsentativ für die gesamte Polymeroberfläche sind, wird durch die Ausbildung dünnwandiger, geschlossener Au-Nanoröhren in einfach aktivierten Templaten gestützt (siehe das folgende Kapitel). Die Fünffachaktivierung führt zur Ausbildung etwa 30 nm durchmessender Nanopartikelfilme, die im Vergleich zu einfach aktivierten Proben inhomogener sind und auch größere Partikel von $15 - 30 \text{ nm}$ Durchmesser beinhalten (Abb. 4.4 c). Interessanterweise wird selbst nach der Ausbildung geschlossener Partikelschichten noch ein Filmwachstum beobachtet. Neben dem Polymer, das mit seinen polaren Gruppen (Kohlensäureester, phenolische Hydroxide, siehe Abb. 2.15) durch Oberflächenkomplexbildung die Adsorption von Sn(II) gewährleistet, kommt bei der Mehrfachaktivierung also auch den Ag-Partikeln eine aktive Rolle in der Ag-Abscheidung zu. Wird die Aktivierungsprozedur genügend oft wiederholt, können auch freistehende Strukturen erhalten werden (Abb. 4.4 d).

Zum Vergleich wurde eine Aktivierung in kommerziell erhältlichen CycloporeTM-Membranen vorgenommen. Der bereits bei einfacher Aktivierung deutlich dunklere optische Eindruck spiegelte sich in TEM-Messungen in einer höheren

Beladung mit Ag-Nanopartikeln wieder. Als Grund für dieses Verhalten kann die Hydrophilisierung der kommerziellen Membranen mit PVP angeführt werden [136], die auf der Oberfläche zusätzliche Bindungsstellen schafft und so zur Adsorption einer größeren Menge Sn(II) führt. Allerdings sind die durch die Aktivierung erzeugten Nanopartikelfilme wesentlich inhomogener als in den selbst hergestellten ionenspurgeätzten PC-Templaten (Abb. 4.5). Aufgrund des Auftretens deutlicher Schwankungen in der Partikelgröße und -dichte innerhalb einer Probe sind die kommerziellen Template für die Nanoröhrensynthese weniger gut als diese geeignet.

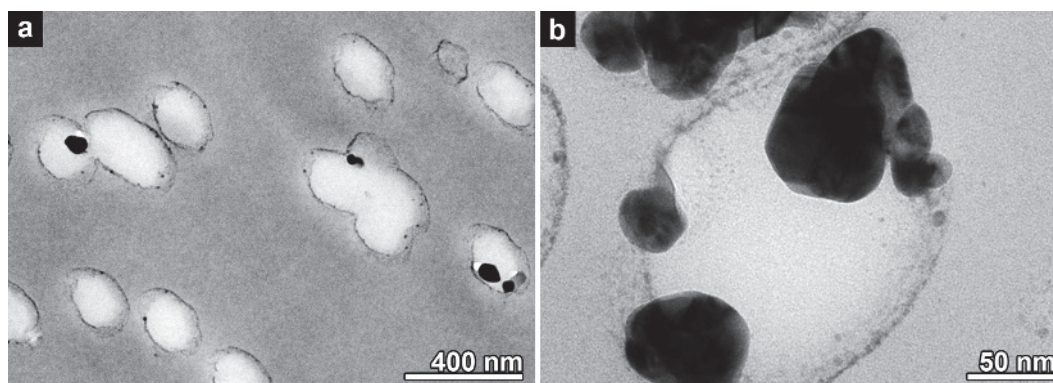


Abbildung 4.5.: TEM-Bilder einer einfach aktivierten Cyclopore™-Membran. Zu sehen sind neben sehr kleinen Partikeln, die die Porenwände gleichmäßig bedecken, auch einige wesentlich größere Partikel.

Untersuchung der optischen Eigenschaften der aktivierten Template

Um die mit steigender Ag-Beladung auftretende Farbvertiefung quantitativ zu untersuchen, wurden an unterschiedlich oft aktivierten Templaten UV/Vis-Messungen vorgenommen (Abb. 4.6 a). Dabei wird eine für in etwa sphärische Ag-Nanopartikel ungewöhnlich breite und rotverschobene Plasmonbande [244] mit einem Absorptionsmaximum bei ungefähr 460 nm gefunden, deren Intensität mit der Ag-Beladung zunimmt. Die Zunahme steigert sich dabei mit der Zahl der erfolgten Aktivierungsschritte. Diese Verstärkung der Ag-Abscheidung deutet ebenfalls auf eine aktive Rolle der mit zunehmender Aktivierung wachsenden Ag-Oberfläche im Reaktionsgeschehen hin.

Auch der ungewöhnliche Farbumschlag von Braun nach Orange, den die Template beim Rücktransfer von der Aktivierungs- in die Sensibilisierungslösung zeigen, wurde mit UV/Vis analysiert. Da die Plasmonresonanz von Nanopartikeln stark von chemischen und physikalischen Prozessen auf deren Oberfläche beeinflusst wird [244, 245], ist sie eine geeignete Größe zur Verfolgung von Veränderungen an der Nanopartikel-Lösungs-Grenzfläche. Um die Verschiebungen der Plasmon-Eigenfrequenz mit dem Vorhandensein bestimmter ionischer Spezies zu korrelieren, wurden neben der SnCl_2 enthaltenden Sensibilisierungslösung auch identisch angefertigte Lösungen anderer Ionensorten verwendet (NaCl und $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$; die Konzentrationen an Chlorid bzw. Sn(II) entsprechen dabei denen der SnCl_2 -Lösung).

Abb. 4.6 b zeigt die UV/Vis-Spektren eines fünffach aktivierten Templats nach dem Abwaschen der Aktivierungslösung sowie zweier identisch aktivierter Template, die in einer SnCl_2 - und einer NaCl -Lösung gelagert wurden. Der beim Kontakt mit der SnCl_2 -Lösung stattfindende Farbwechsel zeigt sich im UV/Vis-Spektrum durch eine Blauverschiebung des Plasmon-Absorptionsmaximums um 17 nm, eine Erhöhung der Intensität und eine Verringerung der Halbwertsbreite des Signals. Im Fall der NaCl -Lösung werden ähnliche, aber stärker ausgeprägte Veränderungen beobachtet (35 nm Blauverschiebung des Absorptionsmaximums). Da die Folien vor der Messung gründlich gewaschen wurden, ist die Plasmonverschiebung auf Adsorbate und nicht z.B. auf eine Änderung des Brechungsindex des partikelumgebenden Mediums zurückzuführen. Die Abhängigkeit des Effekts von der Kationensorte (Na(I) bzw. Sn(II)) zeigt, dass nicht nur die Chloridionen, die auf Ag-Oberflächen eine starke Tendenz zur spezifischen Adsorption aufweisen [243], beteiligt sind. Um den Einfluss der Kationen zu untersuchen, wurde ein aktiviertes Templat vor und nach dem Transfer in eine NaCl -Lösung vermessen. Nach der NaCl -Lösung wurde das Templat zusätzlich in eine $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ -Lösung getaucht (Abb. 4.6 c). Dabei wurde Methansulfonat als Gegenion zum Sn(II) gewählt, da es über eine starke Ladungsdelokalisation sowie geringe kovalente und ionische Bindungsstärken verfügt und daher nur wenig mit Metalloberflächen wechselwirkt. Entsprechend kann die Veränderung des UV/Vis-Spektrums hauptsächlich auf die Wechselwirkung des spezifisch adsorbierten Chlorids mit den Sn(II)-Ionen zurückgeführt werden. Beobachtet wurde nach der starken, NaCl -induzierten Blauverschiebung der Plasmonbande eine durch den Kontakt mit der $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ -Lösung ausgelöste partielle Rückverschiebung. Dabei kommt das Maximum der Plasmonbande des konsekutiv mit Chlorid und Sn(II) behandelten Templats nahe des Werts des direkt mit SnCl_2 behandelten Templats zu liegen. Dies ist ein Indiz dafür, dass in beiden Fällen ähnliche Adsorbatstrukturen erhalten werden, die jeweils Sn(II) enthalten.

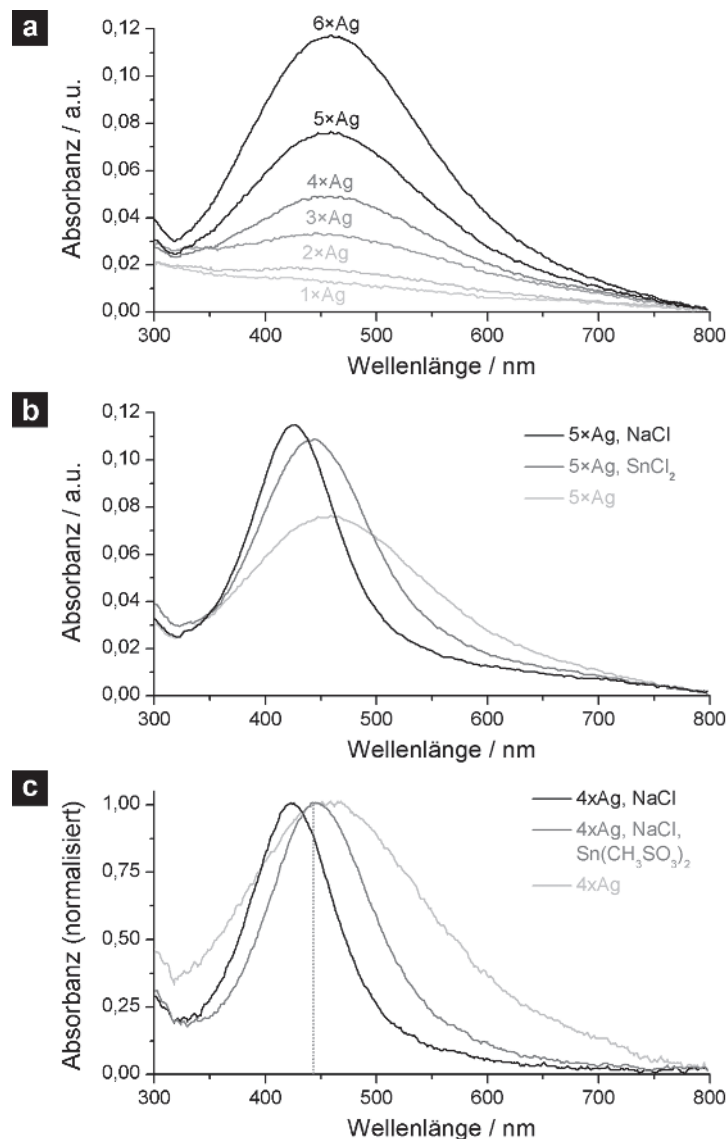


Abbildung 4.6.: UV-Vis-Spektren aktivierter und unterschiedlich behandelter Polymertemplate. **(a)** Abhängigkeit des Absorptionsverhaltens von der Zahl der Aktivierungsschritte. **(b)** Änderung des Absorptionsverhaltens einer mehrfach aktivierten Probe nach Kontakt mit unterschiedlichen chloridhaltigen Lösungen. **(c)** Verschiebung des Absorptionsmaximums einer mehrfach aktivierten Probe nach Kontakt mit Lösungen, die die Komponenten des Sensibilisierungsreagenzes SnCl₂ getrennt enthalten. Mit Erlaubnis nachgedruckt (ediert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.

Die gefundenen Veränderungen der Gestalt der Ag-Plasmonbande im Kontakt mit unterschiedlichen ionischen Spezies können als Variationen der Partikelpolarisation interpretiert werden. Die Polarisation der Partikel kann dabei äquivalent zu den während der Fajans-Titration [246] stattfindenden Aufladungsprozessen verstanden werden, in der Silberhalogenid-Partikel durch überschüssige Ag(I)- oder Halogenidionen positiv oder negativ aufgeladen werden.

Werden metallische Nanopartikel kathodisiert, führt dies zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte, die sich in höheren Plasmafrequenzen und damit in blauverschobenen Plasmonbanden bemerkbar macht [245]. Umgekehrt weisen anodisierte Partikel rotverschobene Plasmonbanden auf. Da in der Aktivierungslösung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Ionen vorhanden sind, ist analog zu der beobachteten Verringerung der Ladungsträgerdichte in Anwesenheit von $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ [247] eine rotverschobene Bande zu erwarten, wie es auch gefunden wurde. Werden die Template mit den Ag-Nanopartikeln in chloridhaltige Elektrolyte (SnCl₂- bzw. NaCl-Lösung) gegeben, werden die Silberkomplexe auf der Partikeloberfläche durch spezifisch adsorbierte Anionen ersetzt, die als Nucleophile zu einer Kathodisierung führen [247]. Die unterschiedlich starke Blauverschiebung kann durch den Einfluss der Kationen auf die Adsorbatschicht erklärt werden. Während das schwach wechselwirkende Na(I) die negative Ladung auf den Partikeln nur mäßig abschirmt, scheint das Sn(II) entweder aufgrund seiner höheren Ladung oder stärkeren Bindungstendenz die Oberflächenladung wirksamer zu reduzieren.

4.1.2 Einfluss der Aktivierung auf die Nanoröhrensynthese

Nach den mechanistischen Betrachtungen des vorigen Abschnitts wird hier auf den Einfluss des Aktivierungsgrads auf die stromlose Abscheidung metallischer Nanoröhren eingegangen. Da die Ag-Filme bei häufiger Aktivierung (siehe Abb. 4.4 c) Durchmesser erreichen, die sich schon im Bereich möglicher Wandstärken der Produkte bewegen, sowie aufgrund der zunehmenden Rauheit dickerer Filme ist dabei ein Kompromiss zwischen Aktivität (begünstigt durch häufige Aktivierung) und Strukturqualität (begünstigt durch geringe Aktivierung) zu suchen. Außerdem ist der Grad der möglichen Verunreinigung der metallischen Nanoröhren mit aus der Aktivierung stammenden Elementen (Abb. 4.4 a) vom Aktivierungsgrad abhängig.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der Ag-Nanopartikel in der Oxidation verschiedener in der stromlosen Abscheidung zum Einsatz kommender Reduktionsmittel [142] sowie alternativer Reaktionspfade (z.B. Austauschreaktionen gemäß Gl. 4.1 [197] oder Vergiftung der Metalloberfläche) muss die Aktivierung dabei an die jeweils geltenden Reaktionsbedingungen und Produktansprüche angepasst werden.



Entsprechend dieser Erwartungen zeigte sich eine ausgeprägte und vor allem reaktionsspezifische Abhängigkeit des Nanoröhrenwachstums vom Aktivierungsgrad. Nachfolgend wird an optimierten stromlosen Abscheidungsreaktionen der Metalle Cu, Ag, Au und Pt aufgezeigt, wie die variable Aktivierungsprozedur zur Herstellung gut ausgebildeter Nanoröhren genutzt werden konnte. In den jeweiligen Reaktionsserien wurden die Abscheidungsbedingungen (Badzusammensetzung, Temperatur, Abscheidungszeit) soweit nicht anders erwähnt konstant gehalten, aber unterschiedlich stark aktivierte Template verwendet.

Synthese von Cu-Nanoröhren

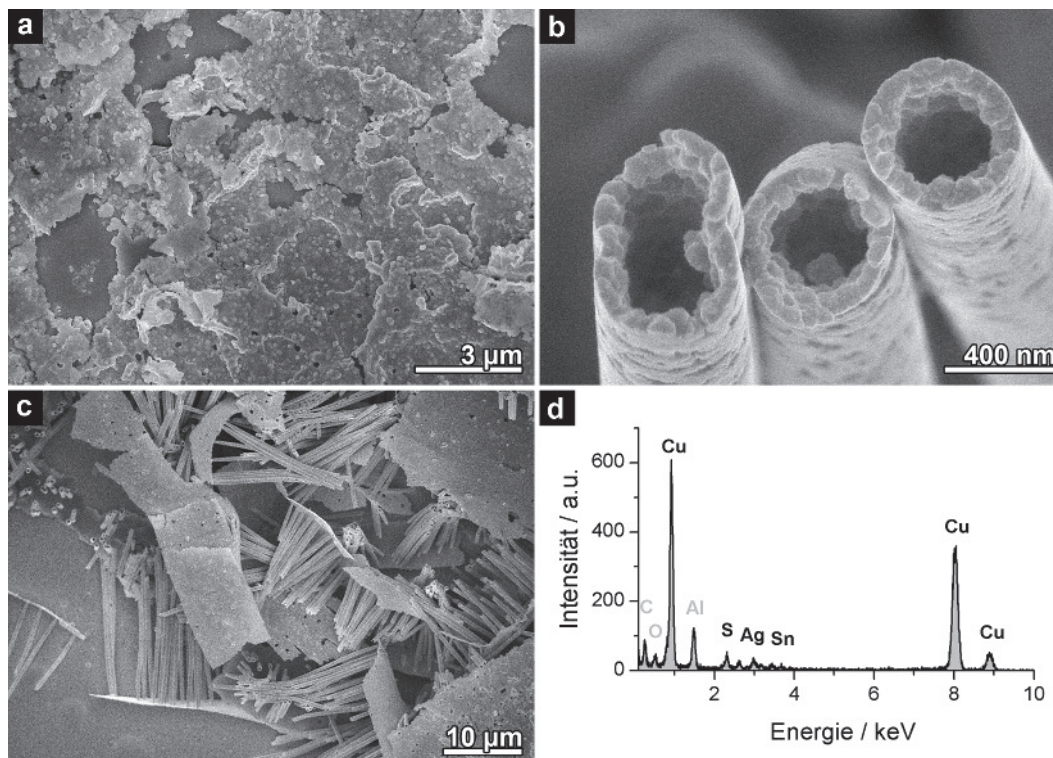


Abbildung 4.7.: (a) REM-Bild der auf einem einfach aktivierten Templat abgeschiedenen Cu-Strukturen. (b,c) REM-Bilder der Cu-Nanoröhren, die in einem dreifach aktivierten Templat erhalten wurden. (b) Vergrößerte Röhrenöffnungen. (c) Übersichtsbild. (d) EDX-Spektrum templateeingebetteter Cu-Nanoröhren. Grau markierte Elemente stammen von der organischen Matrix (C, O) und dem TEM-Netz (Al). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.

Bei der stromlosen Cu-Abscheidung (hier erfolgt im System Cu(II)-Tartrat-Ethylendiamin-Formaldehyd, für Details siehe Kapitel 5.6) ist zu beachten, dass die katalytische Wirkung des Ag in der Formaldehydoxidation geringer ausfällt als die des während der Abscheidungsreaktion erzeugten, in dieser Reaktion hochaktiven Cu [179]. Im Einklang mit dieser Erwartung entstand bei der Metallisierung eines einfach aktivierten Templats lediglich ein gut ausgebildeter Cu-Oberflächenfilm (Abb. 4.7 a). Offensichtlich wurde an der direkt der Lösung zugewandten Polymeroberfläche relativ schnell ein Cu-Film abgeschieden, dessen hohe Aktivität ein gleichmäßiges Metallfilmwachstum in den schwieriger zugänglichen, in ihrer Reaktivität noch von den Ag-Keimen geprägten Poren verhindert hat. Eine dreifach aktivierte Probe führte jedoch zur Ausbildung hochwertiger Cu-Nanoröhren im gesamten Templat (Abb. 4.7 b,c). Entsprechend des deutlich edleren Charakters des Ag (vgl. die Standardpotentiale: Ag(I)/Ag ($E^0 = 0.7996$ V); Cu(II)/Cu ($E^0 = 0.3419$ V) [248]) findet zwischen den Metallen kein Austausch statt, und die aus der Aktivierung stammenden Partikel lassen sich per EDX in den resultierenden Nanoröhren nachweisen (Abb. 4.7 d).

Synthese von Ag-Nanoröhren

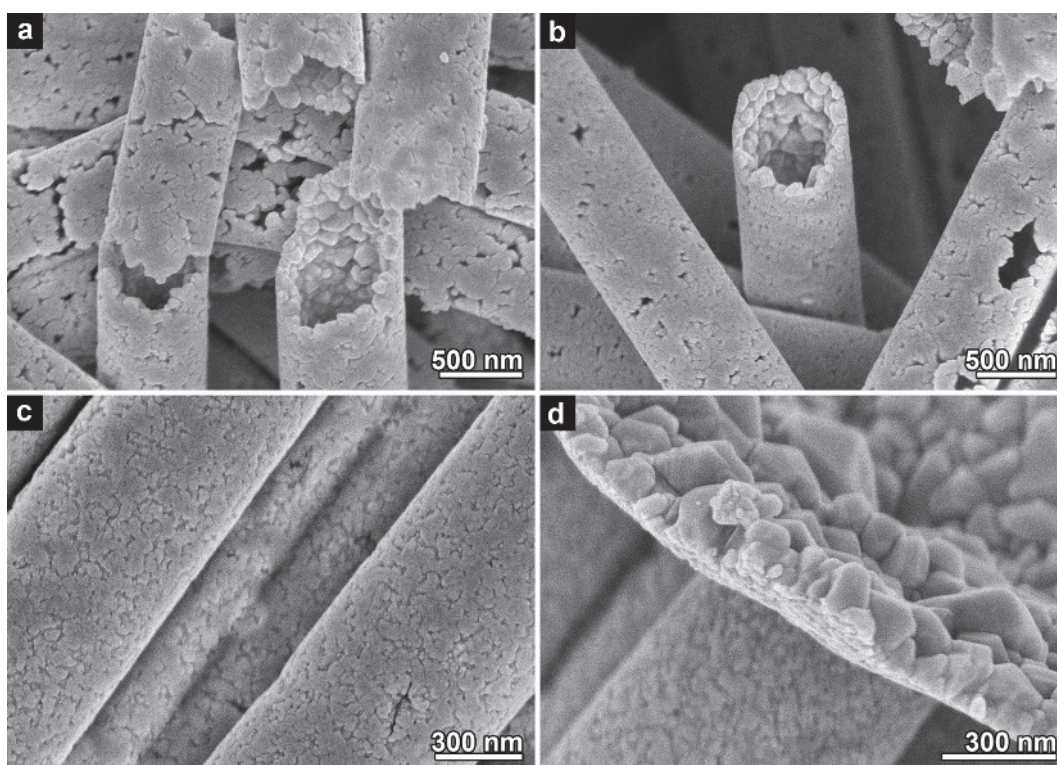


Abbildung 4.8.: REM-Aufnahmen von Ag-Nanoröhren, die in unterschiedlich stark aktivierten Templaten abgeschieden wurden (pH 11.1, 24 h Reaktionszeit). **(a)** Bei einfacher Aktivierung verblieben viele Poren in den Röhrenwänden, was zu brüchigen Strukturen führte. **(b)** Durch dreifache Aktivierung wurde die Porendichte verringert. **(c,d)** Unter fünffacher Aktivierung wurden vollständig geschlossene Röhrenwände und Oberflächenfilme erhalten.

Im Fall der stromlosen Ag-Abscheidung (hier erfolgt im System Ag(I)-Ethylendiamin-Tartrat, für Details siehe Kapitel 5.7) ist die Aktivität der Partikel zur Initiierung des Metallfilmwachstums als günstig einzuschätzen, da diese aus demselben Material wie der während der Reaktion entstehende, autokatalytisch wirksame Film bestehen. Dementsprechend wurde schon bei einfacher Aktivierung (Abb. 4.8 a) ein gutes Röhrenwachstum beobachtet. Allerdings verblieben unter den gegebenen Abscheidungsbedingungen Poren in den Wänden, und die Röhren zerbrachen durch die Templatauflösung häufig. Wie es für die stromlose Ag-Abscheidung typisch ist, bestehen die Filme aus facettierten, relativ großen Kristalliten. Bei der dreifach aktivierten Probe wurden aufgrund der höheren Keimdichte stärker geschlossene Wände und stabilere Röhren gefunden (Abb. 4.8 b). Unter Fünffachaktivierung wurden vollständig geschlossene und sehr robuste Röhren erhalten, die den Templat-Auflösungsprozess meist unbeschadet überstanden. In Abb. 4.8 c sind entsprechende Röhrenwandungen zu sehen. Die in den Wänden verbleibenden Vertiefungen zeigen, dass erst nach einer gewissen Zeit der Ag-Abscheidung geschlossene Röhren erhalten werden, nämlich sobald die durch Nukleation an den aus der Aktivierung stammenden Partikeln entstehenden Inseln vollständig zusammengewachsen sind. Die morphologische Evolution

von den kleinen Aktivierungspartikeln hin zu geschlossenen Filmen aus miteinander verwachsenen, groben Kristalliten kann an seitlich abgebrochenen Ag-Oberflächenfilmen gut nachvollzogen werden (Abb. 4.8 d). Die Ergebnisse der stromlosen Ag-Abscheidung zeigen, dass in diesem System Mehrfachaktivierungen sinnvoll sind, um zu wohldefinierten Röhrenstrukturen zu gelangen. Die Neigung der stromlosen Ag-Abscheidung zur Ausbildung einer reduzierten Zahl größerer Partikel trägt zum begünstigenden Effekt einer dichten Saatkeimschicht auf das Röhrenwachstum bei.

Synthese von Au-Nanoröhren

In der stromlosen Au-Abscheidung im Reaktionssystem Au(I)-Sulfit-Dimethylaminopyridin-Formaldehyd (siehe Kapitel 5.8.1) wurden schon bei einfacher Aktivierung selbst im Fall geringer Wandstärken geschlossene, sehr homogene Nanoröhren erhalten (Abb. 4.9 a,b). Diese Beobachtung legt nahe, dass bereits in einfach aktivierten Templaten eine sehr dichte Bedeckung mit Ag-Keimen vorliegt, die bei günstiger Reaktivität der stromlosen Abscheidung ein gleichmäßiges Metallfilmwachstum erlaubt, und bestätigt daher diese bereits in der TEM-Analytik aufgekommene Vermutung (siehe Kapitel 4.1.1). Im Abscheidungsbad können die Ag-Nanopartikel dabei neben dem Formaldehyd auch mit Au(I) unter Zementation gemäß Gl. 4.1 reagieren [22, 136]. Beide Metalle weisen dabei eine ähnliche Wirksamkeit in der Formaldehyd-Oxidation auf, wobei Au etwas aktiver ist [179]. Aufgrund der recht vollständig ablaufenden Zementationsreaktion wurden selbst in Nanoröhren von lediglich 15 nm Wandstärke, in denen sich die aus der Aktivierung stammenden Partikel deutlich bemerkbar machen sollten, mit EDX keine signifikanten Mengen an Ag gefunden (Abb. 4.9 d; ein TEM-Bild der korrespondierenden, filigranen Nanoröhren ist in Abb. 5.64 zu finden).

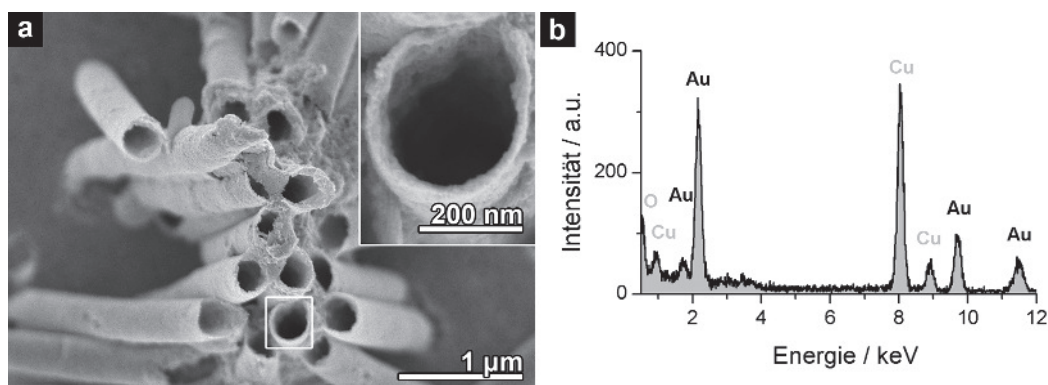


Abbildung 4.9.: (a) REM-Aufnahme von dünnwandigen Au-Nanoröhren, die in einem einfach aktivierten, ionenspurgeätzten PC-Templat mit etwa 300 nm Porendurchmesser abgeschieden wurden. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt eine Röhrenöffnung. Zu beachten ist die ausgezeichnete Homogenität des geschlossenen Au-Films. (b) EDX-Spektrum von Au-Nanoröhren von etwa 15 nm Wandstärke. Die grau markierten Elemente sind der Matrix (O) und dem TEM-Netz (Cu) zuzuordnen. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag. Die genutzten EDX-Daten entstammen einer weiteren Veröffentlichung des Autors: Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Langmuir 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Synthese von Pt-Nanoröhren

Bei der stromlosen Pt-Abscheidung im System Pt(IV)-Ethylendiamin-Hydrazin (siehe Kapitel 5.5) ist die Aktivität des Ag deutlich niedriger als die des Pt [179]. Dementsprechend ist wie bei der ähnlich gelagerten Cu-Abscheidung eine erhöhte Ag-Beladung zur Ausbildung wohldefinierter Röhrenstrukturen nötig. Während in einem einfach aktivierten Templat selbst nach langer Abscheidungsdauer nur fragmentierte, drahtartige Strukturen erhalten wurden (Abb. 4.10 a), gelang durch Dreifachaktivierung die Herstellung stabiler Nanoröhren (Abb. 4.10 b). Auffällig ist die trotz umfangreicher Aktivierung oft nur mäßig hohe Nukleationsdichte des Pt (Abb. 4.10 c). Das stromfrei abgeschiedene Pt bildet dabei hemisphärische Kappen, die zur Außenwand hin meistens eine Vertiefung aufweisen (Abb. 4.10 c). Da mit EDX-Messungen keine Ag-Reste in den Röhren gefunden werden konnten (Abb. 4.10 d), stammen die Vertiefungen vermutlich von größeren Ag-Keimen, die sich im chloridhaltigen Elektrolyten durch Reaktion mit dem edleren Pt aufgelöst haben. Anscheinend finden bei der Pt-Abscheidung Nukleationsereignisse wesentlich häufiger an größeren Ag-Keimen statt. Die geringen in der Einfachaktivierung erzielten Ag-Partikeldurchmesser sind neben der mäßigen intrinsischen Aktivität

des Ag in der Hydrazinoxidation also mitverantwortlich für die schlechte Eignung einfach aktivierter Template in der Pt-Nanoröhrensynthese.

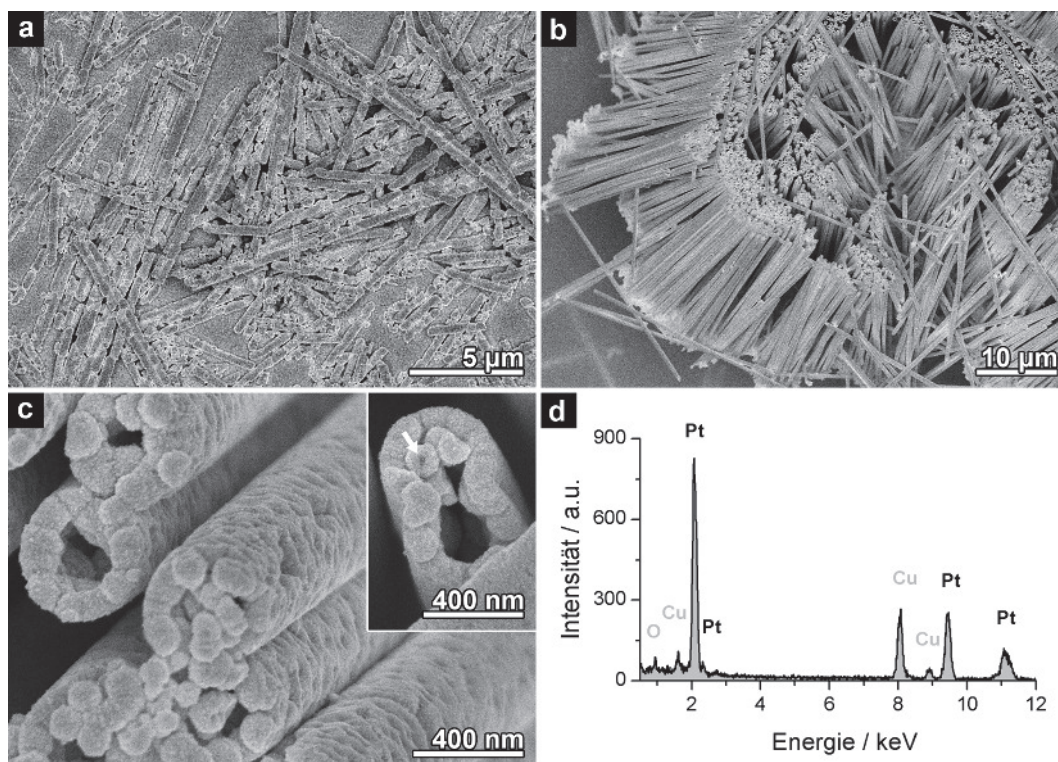


Abbildung 4.10.: (a) REM-Aufnahme inhomogener und brüchiger Pt-Nanodrähte, die durch stromlose Metallisierung in einem einfach aktivierten PC-Templat hergestellt wurden. (b) REM-Bild eines freistehenden Pt-Nanoröhren-Felds (Abscheidung in dreifach aktiviertem Templat). (c) Vergrößerte Nanoröhrenöffnungen aus der in (b) gezeigten Probe. In der Einfügung ist eine Vertiefung in einem hemisphärischen Partikel markiert, die vermutlich von einem aufgelösten Ag-Keim stammt. (d) EDX-Spektrum der Pt-Nanoröhren. Grau markierte Elemente stammen von der Probenpräparation (TEM-Netz, organische Matrix). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag. Das in (b) und der Einfügung in (c) genutzte Bildmaterial sowie die EDX-Daten entstammen einer weiteren Veröffentlichung des Autors: Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Zwischenfazit

Aus mechanistischer Perspektive kann zusammengefasst werden, dass der Wachstumsprozess des Ag-Films bei der Mehrfachaktivierung auf der Reaktion der Ionen Sn(II) und Ag(I) basiert, die in Form von Adsorbaten in die Lösung der jeweils anderen Ionensorte transportiert werden. Das Auftreten unkontrollierter Nanopartikel-Ausfällung wird dabei durch die Unterbindung des direkten Kontakts der Oxidations- und Reduktionslösung verhindert. Der Gesamtvorgang kann als SILAR-Prozess (successive ionic layer adsorption and reaction) zur Herstellung metallischer Filme klassifiziert werden [249]. Er eignet sich zur kontinuierlichen Steigerung der Ag-Beladung von Polymertemplaten und erlaubt damit eine weitreichende Kontrolle über die Substrataktivität. Wie exemplarisch an der stromlosen Cu- und Pt-Abscheidung gezeigt wurde, ist eine verstärkte Aktivierung bei gehemmten Reaktionen Voraussetzung für die Ausbildung wohldefinierter metallischer Nanoröhren.

4.2 Entwicklung einer neuen, auf der Quellung von Polymeren basierenden Aktivierungsprozedur

Aus der Ionenspurätzung von Polymeren ist bekannt, dass die Anwesenheit von Alkoholen die Ätzrate erhöht und das Ätzratenverhältnis hin zur Ausbildung stärker konisch geformter Poren verschiebt [6, 168]. Vermutlich ist dies auf eine

verbesserte Zugänglichkeit der Polymerketten durch eine leichte Quellung durch die organischen Lösungsmittel zurückzuführen. Dementsprechend können die für die Ätzung verantwortlichen Stoffe leichter in das Polymer diffundieren und dort besser wirksam werden. Auf ähnliche Weise wurde die Quellung von Polymeren instrumentalisiert, um den Transport chemischer Spezies in eine Polymermatrix hinein (bzw. aus ihr hinaus) zu befördern [250, 251]. Im Fall des Polycarbonats ist eine vergleichsweise große Zahl an Verbindungen in der Lage, in das Material zu diffundieren [252].

Aus der Kenntnis dieser Reaktivität heraus entstand die Überlegung, gequollene Polymere durch Diffusion mit einem Reduktionsmittel anzureichern und somit für folgende Aktivierungsschritte zu sensibilisieren (siehe Abschnitt 2.3.2). Voraussetzung dafür ist, dass ein Lösungsmittel gefunden wird, in dem das Polymer aufquillt, ohne zu stark beschädigt zu werden oder seine Struktur deutlich zu verändern. So müssen z.B. für die Nanoröhrensynthese die Poren im Templat während der Quellung erhalten bleiben. Weiterhin ist erforderlich, dass sich das eingesetzte Reduktionsmittel in dem zur Schwellung benutzten Medium löst und in das Polymer überführt werden kann. Schließlich muss eine ausreichende Rückdiffusion des Reduktionsmittels in die in der Aktivierung eingesetzte Metallsalzlösung stattfinden, und es muss reaktiv genug sein, um dort metallische Nanopartikel zu erzeugen. Nach erfolgreicher Aktivierung kann das Polymersubstrat stromfrei metallisiert werden (siehe Abb. 3.4 für ein Schema des Prozesses).

4.2.1 Mechanistische Untersuchungen

Analyse des Diffusionsprozesses mit FT-IR

Zunächst wurde ein Reaktionssystem definiert. Als Polymer wurde PC gewählt, da es das meist genutzte Templatmaterial darstellt und zudem nur über eine moderate Chemikalienbeständigkeit verfügt, die eine vergleichsweise einfache Quellung erlaubt [252]. Als Lösungsmittel wurde Methanol, als Reduktionsmittel das vielseitig einsetzbare und sowohl in organischen als auch in wässrigen Medien lösliche Dimethylaminoboran (DMAB) verwandt. Zur Untermauerung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wurden FTIR-Messungen an teilweise modifizierten PC-Templaten vorgenommen. Da diese Methode empfindlich auf die Anwesenheit funktioneller Gruppen reagiert, eignet sie sich hervorragend zur Überprüfung der Aufnahme und Abgabe des Reduktionsmittels mit seiner von der Polymermatrix deutlich abweichenden chemischen Struktur. Das IR-Spektrum einer unbehandelten, ionenspurgeätzten PC-Templatfolie ist in Abb. 4.11 a zu sehen. Nach Quellung in DMAB-freiem Methanol waren keine signifikanten Änderungen zu beobachten (Abb. 4.11 b). Wurde hingegen eine DMAB-haltige Lösung verwendet, wurden im IR-Spektrum neue Banden gefunden (Abb. 4.11 c). Gut vom Polymeruntergrund heben sich zwei Bereiche ab, die N-H- ($3300 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) und B-H-Streckschwingungen ($2400 - 2300 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden konnten. Durch Kurvenanpassung wurden die entsprechenden Signalmaxima zu 3280 cm^{-1} , 3246 cm^{-1} , 2363 cm^{-1} und 2304 cm^{-1} bestimmt. Diese Werte stimmen genau mit Angaben zu DMAB [253] und dem ähnlich aufgebauten Aminoboran [254] überein. Aufgrund der starken Überlappung mit Polymerbanden konnten andere Signale nicht zufriedenstellend isoliert werden. Die Übereinstimmung der zusätzlichen Banden mit reinem DMAB sowie die Konstanz des restlichen Spektrums lassen allerdings darauf schließen, dass das Boran im Polymer physikalisch gebunden ist.

Um die Reversibilität des Diffusionsprozesses zu untersuchen, wurden DMAB-beladene Template für 2 h in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Methanol) ausgelaugt und dann mit FT-IR analysiert (Abb. 4.12 a,b). Um die Veränderungen des DMAB-Gehalts semi-quantitativ ermitteln zu können, wurden unter Annahme eines Konzentrations-Absorptionszusammenhangs nach Lambert-Beer Rechnungen durchgeführt. Die relative Änderung Δc_{rel} des DMAB-Gehalts lässt sich dabei aus integrierten Absorptionen A des Polymers und des Reduktionsmittels bestimmen (Gl. 4.2):

$$\Delta c_{\text{rel}} = \frac{\frac{A_{\text{DMAB}}}{A_{\text{polymer}}} - \frac{A_{\text{DMAB,ausgelaugt}}}{A_{\text{polymer,ausgelaugt}}}}{\frac{A_{\text{DMAB}}}{A_{\text{polymer}}}} \quad (4.2)$$

Für die Berechnung der Polymerabsorption wurde eine starke und gut separierte Bande bei $600 - 520 \text{ cm}^{-1}$ integriert. Die Werte für die DMAB-Absorptionen beruhen auf den Integralen der vier oben genannten N-H- und B-H-Signale. Für alle Bestimmungen wurden lineare Untergrundkorrekturen eingesetzt. Nach Gl. 4.2 entsprechen die Abnahmen der Intensitäten der DMAB-Banden (Abb. 4.12) Verlusten von 54% des Reduktionsmittels im Fall der Wasserlaugung sowie von 94% im Fall der Methanollaugung. Die starke Abhängigkeit des Auswaschungsgrads des Reduktionsmittels vom Lösungsmitteltyp kann durch die verbesserte Mobilität des DMABs im Fall aufrechterhaltener Quellung (Methanol) erklärt werden. Lösungsmittel wie Wasser, die nicht in das Polymer eindringen, führen zu einer verlangsamten Diffusion des Reduktionsmittels aus dem Polymer. Der Methanol-Auslaugungsversuch zeigt, dass bereits nach 2 h nahezu das gesamte DMAB aus dem Polymer entfernt werden konnte. Dieses Ergebnis unterstützt den vorgeschlagenen Mechanismus, nach dem das Reduktionsmittel reversibel und nichtkovalent in die Polymermatrix eingelagert wird.

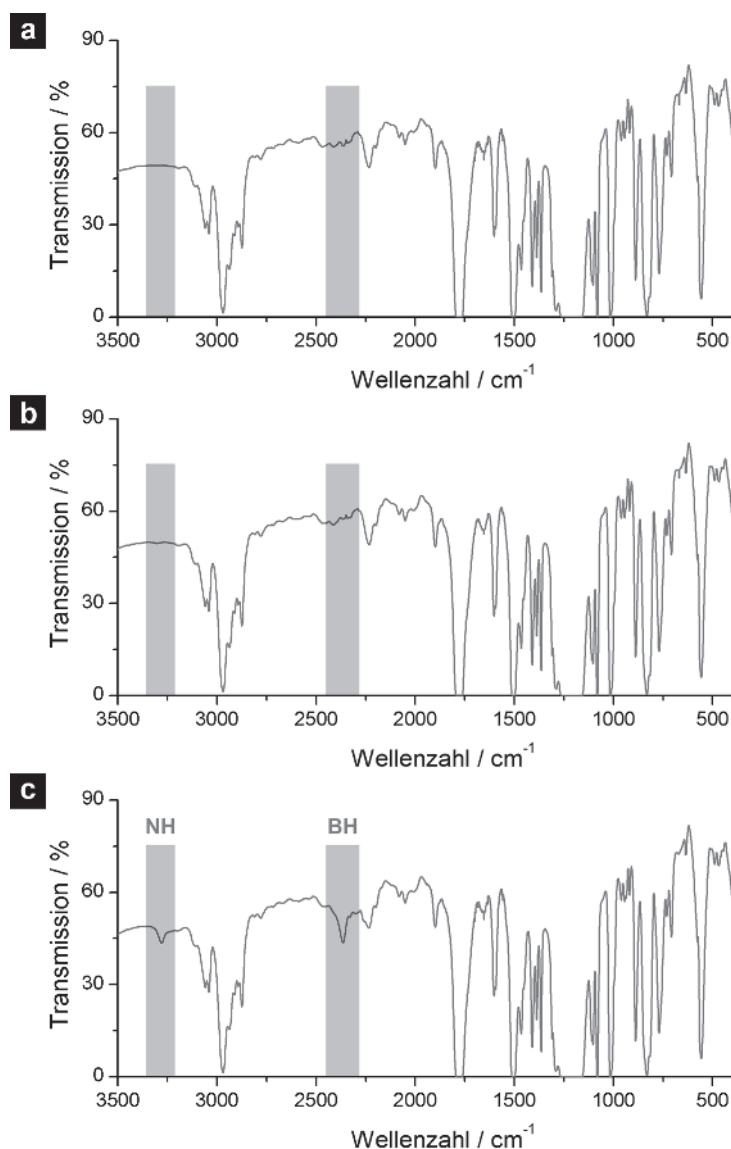


Abbildung 4.11.: IR-Spektren ionenspurgeätzter PC-Template, die mit unterschiedlichen Komponenten des Sensibilisierungsbads in Kontakt kamen, dann kurz gewaschen und getrocknet wurden. **(a)** Unbehandelte Referenzprobe. **(b)** In Methanol gelagerte Folie. **(c)** Lagerung der Folie in einer methanolischen DMAB-Lösung.

Schließlich wurde die Abhängigkeit der DMAB-Aufnahme von der Ionenspurätzung untersucht. Dafür wurde ein ungeätztes Templat identisch mit der in Abb. 4.11 c gezeigten Probe sensibilisiert und vermessen (Abb. 4.13). Eine Quantisierung nach Gl. 4.2 ergab eine gegenüber der ionenspurgeätzten PC-Folie um 85% geringere DMAB-Aufnahme. Die deutlich schwächere Ausprägung der DMAB-Banden im Fall des ungeätzten Templats lässt darauf schließen, dass in der gegebenen Reaktionszeit von 30 min das Polymer noch nicht mit DMAB gesättigt ist, sondern dass ein Gradient mit höheren DMAB-Konzentrationen an der Polymeroberfläche gefunden wird. Somit führt im Fall der Ionenspurätzung die deutliche Erhöhung der zugänglichen Oberfläche zu einer gesteigerten DMAB-Aufnahme. Stellt man die geometrische Oberfläche der genutzten PC-Folien gegenüber (eine flache, 30 μm dicke Folie mit $1 \cdot 10^8$ Poren pro cm^2 mit einem Durchmesser von 500 nm), so findet durch die Ionenspurätzung eine Oberflächenenerhöhung um etwa den Faktor 50 statt. Da dieser Wert deutlich größer ist als die Zunahme der DMAB-Aufnahme, sind im Templat Bereiche zu erwarten, an denen eine Sättigung des DMAB-Gehalts stattfindet (z.B. an Porenöffnungen oder an nahe benachbarten Poren). Bei einer lediglich sehr oberflächennahen DMAB-Aufnahme sollte die Zunahme des DMAB-Gehalts linear mit der verfügbaren Oberfläche ansteigen. Ebenfalls denkbar ist eine geringere Einlagerung des DMABs in den inneren Templatbereichen (siehe auch Kapitel 2.3.3). Wie die im Folgekapitel aufgeführten Abscheidungsversuche zeigen, ist mit der Methode aber die Herstellung von Nanoröhren möglich, die über die gesamte Templatlänge gleichmäßig ausgebildete Wände aufweisen. Daher kann auf jeden Fall eine für eine homogene Aktivierung ausreichend gleichverteilte DMAB-Beladung realisiert werden.

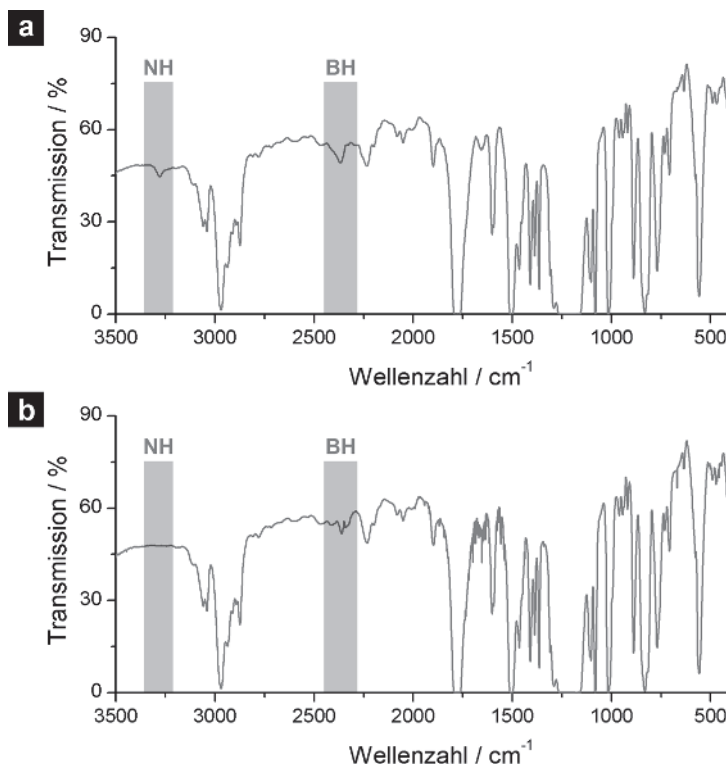


Abbildung 4.12.: IR-Spektren sensibilisierter Polymertemplate, die zur Überprüfung der Reversibilität der DMAB-Einlagerung für 2 h in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelagert wurden. **(a)** Wasser. **(b)** Methanol.

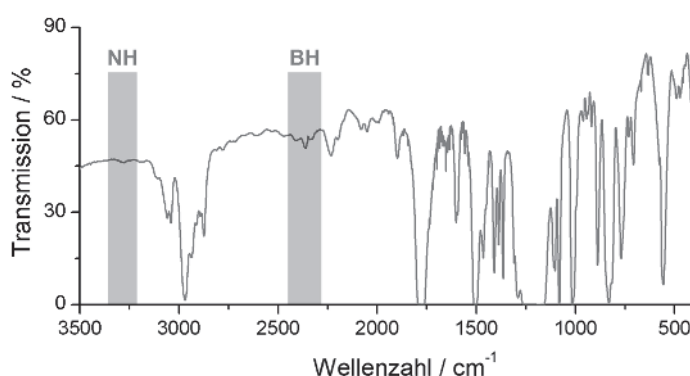


Abbildung 4.13.: IR-Spektrum einer mit DMAB sensibilisierten, nicht ionensurgeätzten PC-Folie.

Untersuchung der Morphologieänderung des Substrats durch die Sensibilisierung

Komplementär zu den IR-Studien wurde mit AFM einem möglichen Einfluss der neuen Sensibilisierungsmethode auf die Morphologie der Polymeroberfläche nachgegangen. Dazu wurden nicht ionensurgeätzte PC-Folien vor und nach der Quellung mit methanolischem DMAB auf der glatten Polymerseite vermessen. Um den Einfluss von Oberflächenstörungen auf die Ermittlung der Rauheit möglichst gering zu halten (die Polymerfolien weisen herstellungsbedingt Kratzer, Poren und Erhebungen auf), wurden für die Untersuchungen möglichst defektfreie Stellen gewählt. Abb. 4.14 zeigt repräsentative kraftmikroskopische Aufnahmen der Polymertopologie. Neben Übersichtsaufnahmen mit 5 μm Kantenlänge wurden Detailaufnahmen mit 1 μm Kantenlänge angefertigt, die für die Quantisierungen genutzt wurden. Wie in Abb. 4.14 a,b zu sehen ist, ist die unbehandelte PC-Oberfläche äußerst homogen und eben. Die mittlere quadratische Rauheit beträgt lediglich 0.3 nm, der maximale Höhenunterschied 3.3 nm. Die Oberfläche des DMAB-behandelten Polymers ist ebenfalls sehr gleichmäßig, weist aber eine erhöhte mittlere Rauheit von 0.6 nm und einen maximalen Höhenunterschied von 5.7 nm auf (Abb. 4.14 c,d). Trotz der stattfindenden Erhöhung der Unebenheit um etwa den Faktor 2 ist die Polymeroberfläche auch nach der Sensibilisierung immer noch sehr glatt. Es ist also davon auszugehen, dass auch nanostrukturierte

Polymersubstrate wie die ionenspurgeätzten Polymere mit dem dargestellten Verfahren ohne einen signifikanten Verlust an morphologischer Information aktiviert werden können.

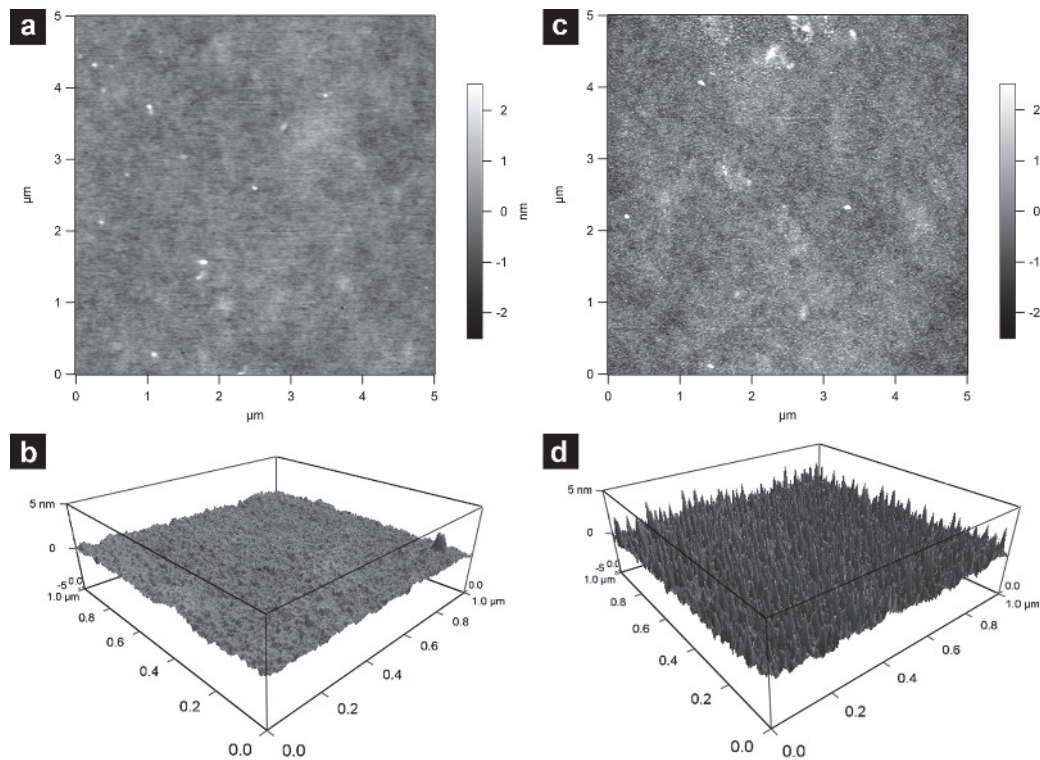


Abbildung 4.14.: AFM-Bilder der PC-Oberfläche vor (a,b) und nach (c,d) dem Sensibilisierungsschritt der Quellaktivierung. Neben Übersichtsbildern (a,c) mit einer Fläche von 5 μm x 5 μm sind jeweils 3D-Darstellungen eines kleineren Bereichs von 1 μm x 1 μm abgebildet (b,d).

Abscheidung metallischer Keime

Wurden die sensibilisierten Template in Metallsalzlösungen gegeben, traten charakteristische Farbveränderungen auf (Ag: braun, Pd: graubraun, Pt: grau, Au: rotviolett, für Beispiele siehe Abb. 4.15), die sich mit der gemäß dem Reaktionsschema erwarteten Entstehung metallischer Nanopartikel erklären lassen. Die Intensität der Templatfärbung wuchs dabei mit steigender Konzentration des Reduktionsmittels in der Sensibilisierungslösung an. Auch diese Beobachtung stützt den vorgeschlagenen Mechanismus, da stärker sensibilisierte Template eine größere Menge Reduktionsmittel abgeben und somit mehr Nanopartikel erzeugen sollten.

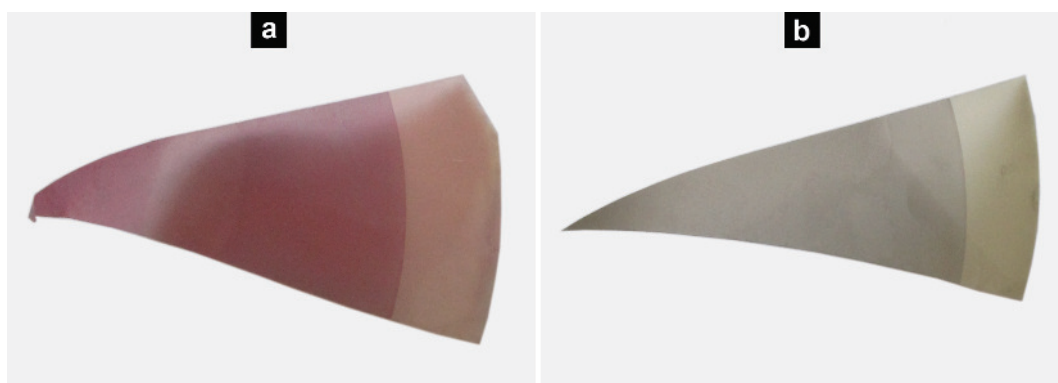


Abbildung 4.15.: Photographien quellaktivierter PC-Template. (a) Nutzung von $[\text{AuCl}_4]^-$ in der Aktivierungslösung zur Erzeugung von Au-Keimen. (b) Nutzung von $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ in der Aktivierungslösung zur Erzeugung von Pd-Keimen.

Für die detaillierte Untersuchung der Nanopartikel-Abscheidung wurden TEM-Aufnahmen aktivierter Template angefertigt. Abb. 4.16 zeigt TEM-Bilder der Querschnitte von partikelbedeckten Templatporen, die durch Einsatz von 1.0 M (Pd, Pt, Au) und 2.0 M (Ag) DMAB erhalten wurden. Die Partikelfilme sind dabei durch die Probenpräparation teilweise deformiert. Durch Verwendung verschiedener Metallpräkursoren konnten Pd- (Abb. 4.16 a), Pt- (Abb. 4.16 b), Ag- (Abb. 4.16 c) und Au-Keime eingebracht werden, deren Zusammensetzung durch EDX-Messungen bestätigt wurde. Die Gestalt der Partikel hing dabei vom Metalltyp ab. Während mit Pd facettierte Partikel erhalten wurden, führte die Pt-, Au- und Ag-Aktivierung zur Ausbildung zumeist rundlicher Partikel. Im Fall der Ag-Aktivierung führte eine erhöhte Konzentration an Reduktions- und Oxidationsmittel (2.0 M DMAB, 10 M AgNO_3) zur Ausbildung sehr dichter und gut erhaltener Partikelfilme (Abb. 4.16 d). Dies zeigt, dass die hier beschriebene, neu entwickelte Aktivierungsmethode auch direkt für die Synthese nanoskopischer Metallfilme und daraus abgeleiteter Nanostrukturen genutzt werden kann.

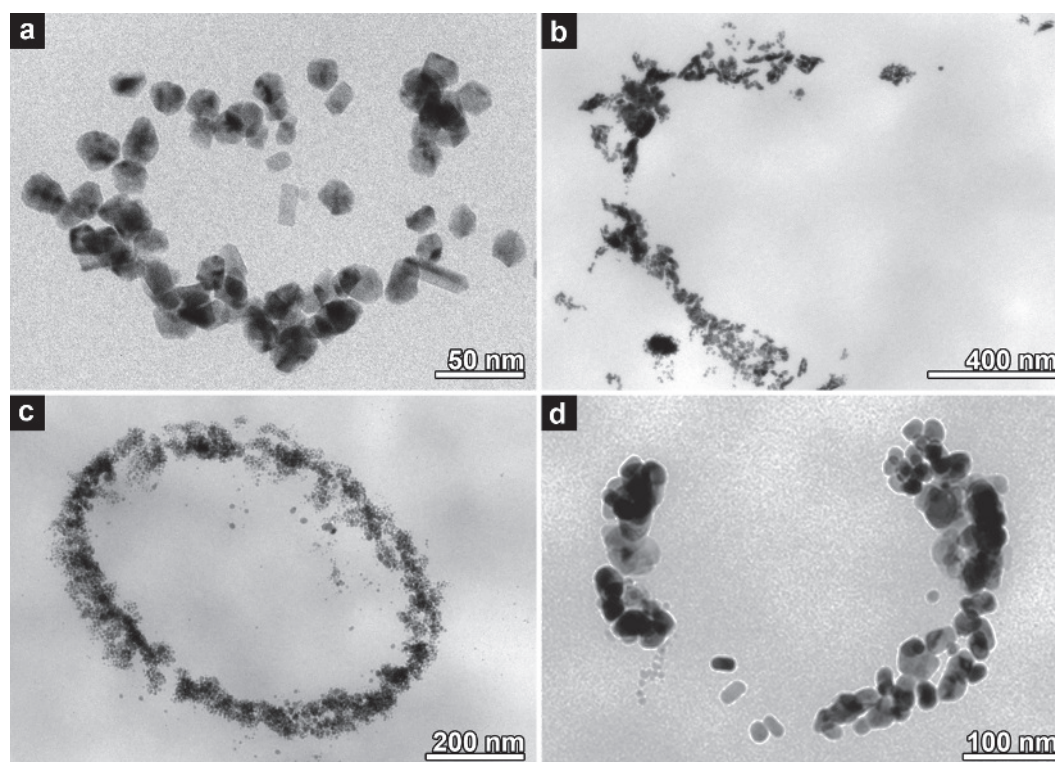


Abbildung 4.16.: TEM-Aufnahmen quellaktivierter Template mit Keimen unterschiedlicher Metalle. (a) Pd. (b) Pt. (c) Ag. (d) Au.

Es waren relativ hohe Konzentrationen an DMAB erforderlich, um ausreichend stabile Filme zu erzeugen, die auch nach dem Mikrotomschnitt noch die Templatporen erkennen ließen und die somit geeignet waren, Aussagen über die Partikelverteilung auf der Polymeroberfläche zu treffen. Mit 0.2 M DMAB sensibilisierte Template waren mittels TEM nicht sinnvoll auszuwerten. Da es aber auch mit dieser geringeren DMAB-Konzentration gelang, durch stromlose Abscheidung sehr gleichmäßige metallische Nanoröhren zu erzeugen (siehe nächster Abschnitt), liegt die Vermutung nahe, dass auch dort eine homogene, wenn auch weniger dichte Partikelbedeckung erfolgte.

4.2.2 Einfluss der Aktivierung auf die Nanoröhrensynthese

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, erlaubt die neu entwickelte Aktivierungsprozedur die Einstellung sowohl der Dichte der metallischen Nanopartikel als auch deren Zusammensetzung und ist daher ausgezeichnet geeignet, um die katalytische Aktivität von Templaten für nachfolgende stromlose Metallabscheidungen maßzuschneidern. Weiterhin ist es denkbar, die stromfrei erzeugten Metallfilme gezielt mit den in der Aktivierung benutzten Metallen zu dotieren oder umgekehrt Verunreinigungen durch Aktivierung mit dem später abgeschiedenen Metall zu vermeiden. Im Folgenden wird der Nutzen der neuen Methode anhand ausgesuchter stromfreier Nanoröhrensynthesen exemplarisch aufgezeigt. Die hohe Qualität der erhaltenen Strukturen beweist dabei die Effektivität und Homogenität der Aktivierung sowie den vernachlässigbaren Einfluss der Polymerschwellung auf die Templatmorphologie. Blindversuche mit lediglich sensibilisierten Templaten belegten dabei die Notwendigkeit des Aktivierungsschritts für erfolgreiche Nanoröhrensynthesen, auch wenn

eine in den stromlosen Abscheidungsbadern stattfindende Bildung von Keimen durch im Templat verbliebenes DMAB nicht ausgeschlossen werden kann.

Variation der Keimdichte - Synthese von Ag-Nanoröhren

In einem ersten Versuch wurde die stromlose Ag-Abscheidung aus einem Ag(I)-Ethylendiamin-Tartrat-Bad (siehe Kapitel 5.7) auf zwei unterschiedlich stark mit Pd aktivierte Template angewandt (0.2 M DMAB und 0.5 M DMAB), um den Einfluss der Aktivierung auf die Struktur der resultierenden Nanoröhren zu untersuchen (Abb. 4.17). Dabei wurde die Ag-Abscheidung gewählt, da diese zur Ausbildung einer verminderten Zahl relativ großer Kristallite neigt und sich dementsprechend gut zur Visualisierung von Nukleationsereignissen eignet. Unter Verwendung des mit 0.2 M sensibilisierten Templates mit seiner relativ geringen Keimdichte wurde die Ausbildung poröser Röhren beobachtet, die aus lose miteinander verbundenen Partikeln zusammengesetzt sind (Abb. 4.17 a-c). Im Fall der stärkeren Sensibilisierung wurden aufgrund der höheren Keimdichte geschlossene Ag-Nanoröhren erhalten (Abb. 4.17 d). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Struktur stromfrei erzeugter Metallfilme durch die Variation der Substrataktivität eingestellt werden kann. Die Möglichkeit, sowohl poröse Filme (geringe Keimdichte) als auch kompakte und geschlossene Filme (hohe Keimdichte) zu erzeugen, ist wichtig, um auf die wechselnden strukturellen Anforderungen bestimmter Anwendungsfelder eingehen zu können. So wird aus Gründen der Oberflächenästhetik oft ein glänzender, glatter Metallfilm verlangt, während z.B. SERS [43, 49, 224, 255], Heterogenkatalyse [15, 221, 256, 257] oder superhydrophobe Oberflächen [258, 259] von intensiv aufgerauten, komplexen Metalloberflächen profitieren.

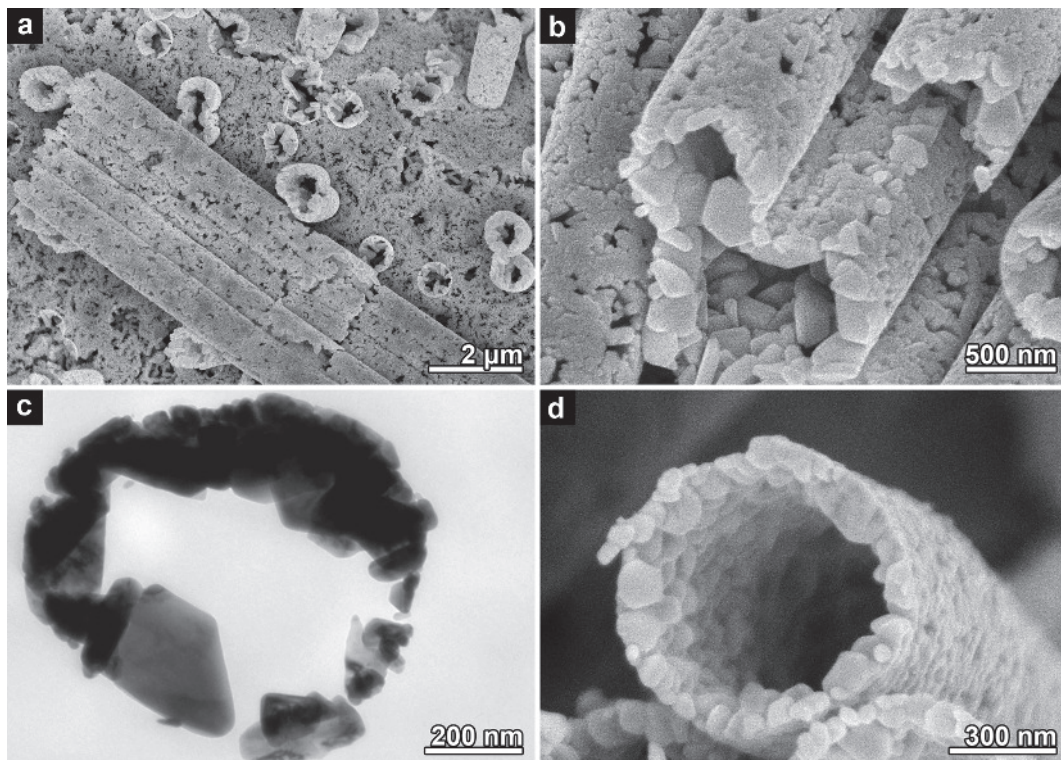


Abbildung 4.17.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ag-Nanoröhren, die nach Quellaktivierung mit Pd-Keimen unter Nutzung von Sensibilisierungslösungen einer DMAB-Konzentration von (a-c) 0.2 M und (d) 0.5 M durch stromlose Metallisierung erhalten wurden.

Variation des Keimtyps - Synthese von Pt-Nanoröhren

Der Möglichkeit, mit der neuen Methode durch Verwendung anderer Metallkeimtypen zu gegenüber der Standardaktivierung verbesserten Resultaten zu gelangen, wurde in der Pt-Nanoröhrensynthese nachgegangen (Abscheidungssystem Pt(IV)-Ethylendiamin-Hydrazin, siehe Kapitel 5.5). Diese Reaktion wurde gewählt, da hier die Ag-Keime nur über eine moderate Aktivität verfügen (siehe Kapitel 4.1.2). Bereits durch Einsatz einer mit 0.2 M DMAB sensibilisierten und mit Pd-Keimen aktivierten Templatfolie wurden sehr homogene und geschlossene Röhrenstrukturen erhalten (Abb. 4.18 a,b). Das glatte Erscheinungsbild des Pt-Oberflächenfilms wird durch die Betrachtung von Bruchkanten bestätigt, die die

außerordentlich gleichmäßige Dicke des Pt-Films aufzeigen (Abb. 4.18 c). Zum Vergleich dazu weisen mit der Sn(II)-basierten Mehrfachaktivierung hergestellte Pt-Nanoröhren poröse Wände und wesentlich inhomogenere Pt-Filme auf, die auf eine wesentlich geringere Nukleationsdichte des Pt hinweisen (Abb. 4.18 d). Ein möglicher Grund für die verbesserten Nukleationseigenschaften liegt in der im Vergleich zu Ag höheren Aktivität des Pd in der Hydrazinoxidation [179]. Auf Pd-Partikeln können also Elektronen für die Pt-Reduktion effektiver bereitgestellt werden. Weiterhin ist bei Pd mit einer weniger starken, potentiell negativen Beeinflussung der Partikelaktivität durch die in der Lösung anwesenden Chloridionen zu rechnen (z.B. durch die Bildung von Adsorbaten oder schwerlöslichen Salzen).

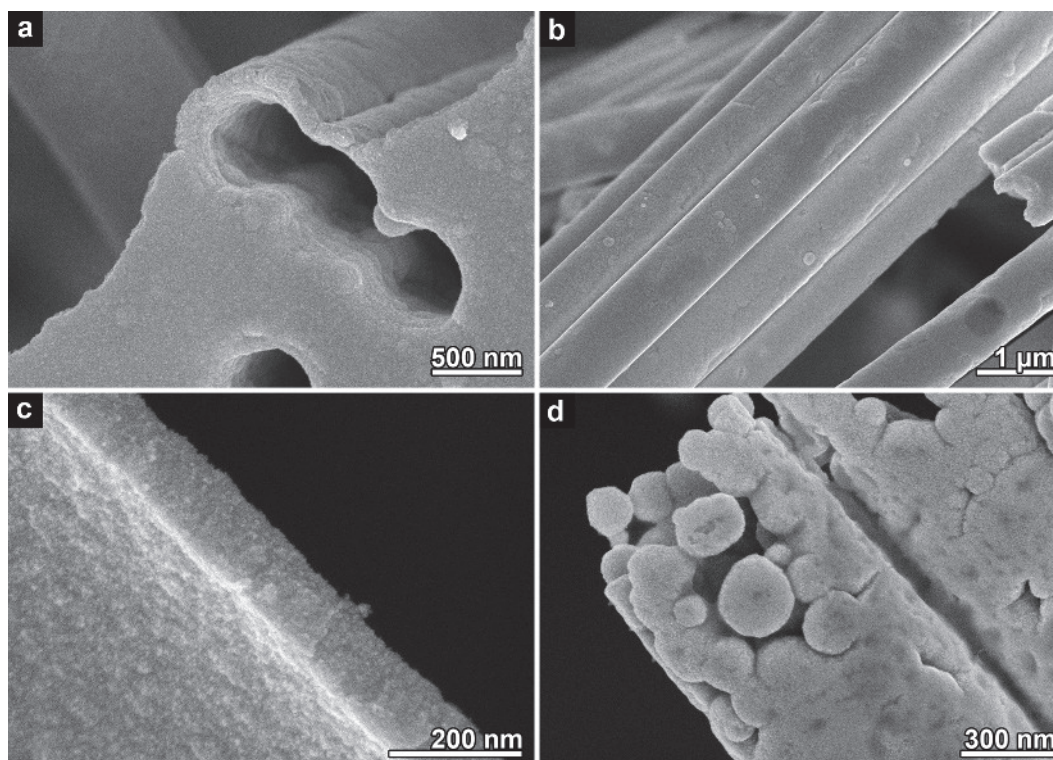


Abbildung 4.18.: REM-Bilder von Pt-Nanoröhren und -oberflächenfilmen, die nach Quellaktivierung mit Pd-Keimen (a-c) und nach Aktivierung mit Ag-Keimen (d) durch stromlose Metallisierung erhalten wurden.

Vermeidung von Verunreinigungen - Synthese von Au-Nanoröhren

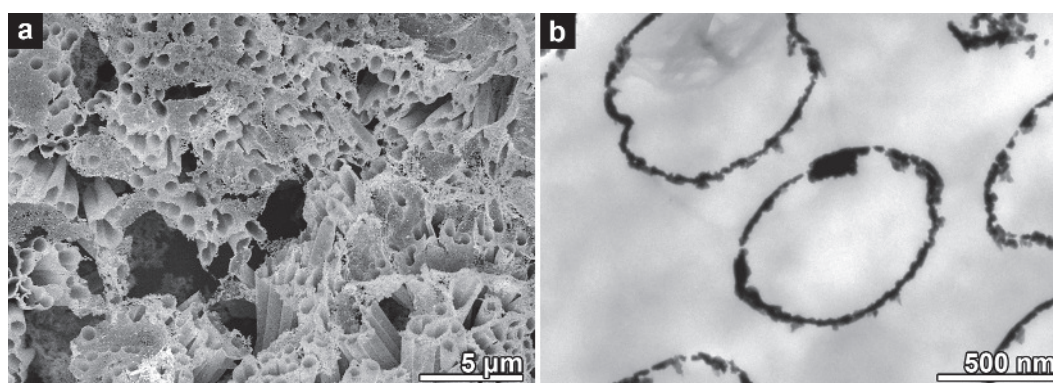


Abbildung 4.19.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Au-Nanoröhren, die unter Verwendung von Au-Keimen synthetisiert wurden. (a) REM-Bild templatbefreier Nanoröhren. (b) TEM-Aufnahme eines Probendünnschnitts.

Mit der Herstellung von Au-Nanoröhren im System Ag(I)-Sulfit-DMAP-Formaldehyd (siehe Abschnitt 5.8.1) wurde gezeigt, dass die potentielle Einbringung von Fremdelementen in die entstehenden Strukturen (Ag, Cl, Sn, siehe Ka-

pitel 4.1) mit dem neuen Verfahren vermieden werden kann. Die Herstellung von reinmetallischen Au-Nanoröhren ist von Interesse für die Grundlagenforschung, da die unerwartet hohe katalytische Aktivität von Au-Nanoröhren in der CO-Oxidation möglicherweise auf Spuren von Ag beruht, die aus der Aktivierung stammen [215]. Nach bestem Wissen des Autors wurde noch keine Alternativsynthese realisiert. Unter Einsatz der neuen Aktivierungsmethode wurde dieses synthetische Problem gelöst. Dazu wurde ein Templat mit Au-Keimen aktiviert und dann mit dem optimierten Abscheidungsbad stromlos mit Au beschichtet. Abb. 4.19 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Produkte. Es wurden dünnwandige Strukturen mit leichten Wandstärken-Inhomogenitäten gefunden. Entsprechend der nur auf Au basierenden Synthese konnte mit EDX kein Ag in den Röhren nachgewiesen werden.

Variation des Polymertyps

Um die Übertragbarkeit der beschriebenen Synthesestrategie nachzuweisen, wurde das Verfahren in modifizierter Form auf PET als ein alternatives Templatmaterial angewandt. Da dieses Polymer wesentlich beständiger gegenüber Quellung ist als PC, musste ein neues, geeignetes Lösungsmittel für den Sensibilisierungsschritt gefunden werden. Aufgrund seiner Wasserlöslichkeit und seines Quellvermögens wurde dafür 1,4-Dioxan gewählt. Die Löslichkeit von DMAB fällt in diesem Medium wesentlich geringer aus als in Methanol. Um eine möglichst starke Aktivierung sicherzustellen, wurde daher für die Sensibilisierung eine gesättigte Lösung von DMAB in 1,4-Dioxan verwendet. Nach Ag-Aktivierung wurde eine stromlose Ag-Abscheidung mit dem Liganden Ethylendiamin durchgeführt (siehe Kapitel 5.7), die aufgrund der offensichtlich ausreichenden Keimdichte zur Ausbildung von rauen, aber homogenen Metallfilmen und Nanoröhren führte (Abb. 4.20).

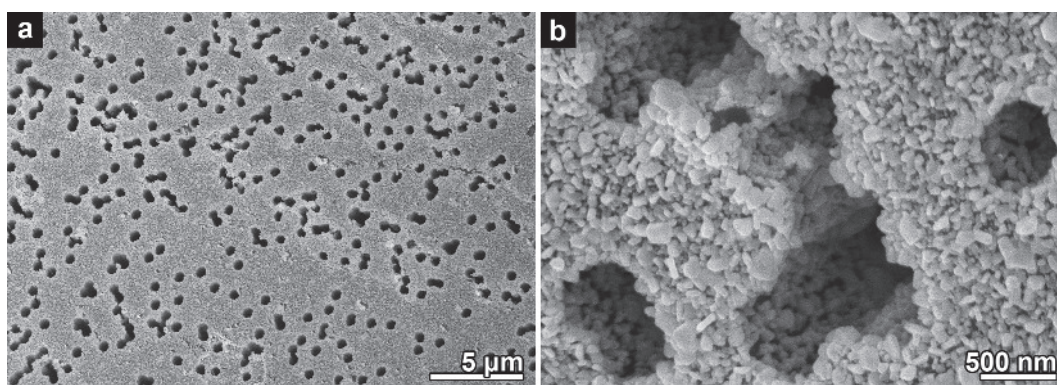


Abbildung 4.20.: REM-Bilder eines quellaktivierten und stromlos mit Ag beschichteten PET-Templats. (a) Übersicht. (b) Vergrößerung von Nanoröhren-Öffnungen.

Zwischenfazit

Mit der quellungsbasierten Aktivierung wurde eine allgemeine und flexible Methode vorgeschlagen, die es erlaubt, die Aktivität von Polymersubstraten sowohl durch die Dichte der darauf abgeschiedenen Nanopartikel als auch durch Variation des Metalltyps einzustellen. Durch die Herstellung hochgradig gleichmäßig ausgebildeter metallischer Nanoröhren wurde nachgewiesen, dass der Prozess erfolgreich auf komplexe Templatmorphologien angewandt werden kann. Die neue Aktivierungsmethode stellt dabei lediglich recht elementare Ansprüche an die genutzte Kombination von Polymertemplat, Lösungsmittel, Reduktionsmittel und Aktivierungslösung und umgeht viele Hemmnisse alternativer Aktivierungsprozeduren wie z.B. den Einsatz unüblicher Chemikalien [202], die Notwendigkeit komplexer Arbeitsschritte [202–204, 260], die Beschränkung auf planare Substrate [188, 206] sowie spezifische chemische Anforderungen an die funktionellen Gruppen des Polymers [200, 201, 260].



5 Ergebnisse zur Nanoröhrenabscheidung

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, ist eine ausreichende Substrataktivität eine notwendige Bedingung für die Synthese metallischer Nanoröhren in ionenspurgeätzten Polymertemplaten. Eine geeignete Templataktivierung ist aber nicht hinreichend. Erst in Kombination mit optimierten stromfreien Metallisierungsreaktionen können diese anspruchsvollen Nanostrukturen synthetisiert werden (siehe Kapitel 2.3.3 und die Diplomarbeit des Autors [213]). Kernvoraussetzungen sind dabei eine ausreichend langsame Reaktionskinetik sowie eine gleichmäßige Filmbildung und die Abwesenheit homogener Nukleation. Da sich die Größe der Bausteine der zu synthetisierenden Nanomaterialien höchstens im Bereich der abzuformenden Morphologie bewegen darf, ist für die Herstellung schmäler und dünnwandiger Röhren zudem eine geringe Größe der abgeschiedenen Partikel erforderlich. Abb. 5.1 fasst die Anforderungen an die stromfreien Abscheidungsreaktionen schematisch zusammen.

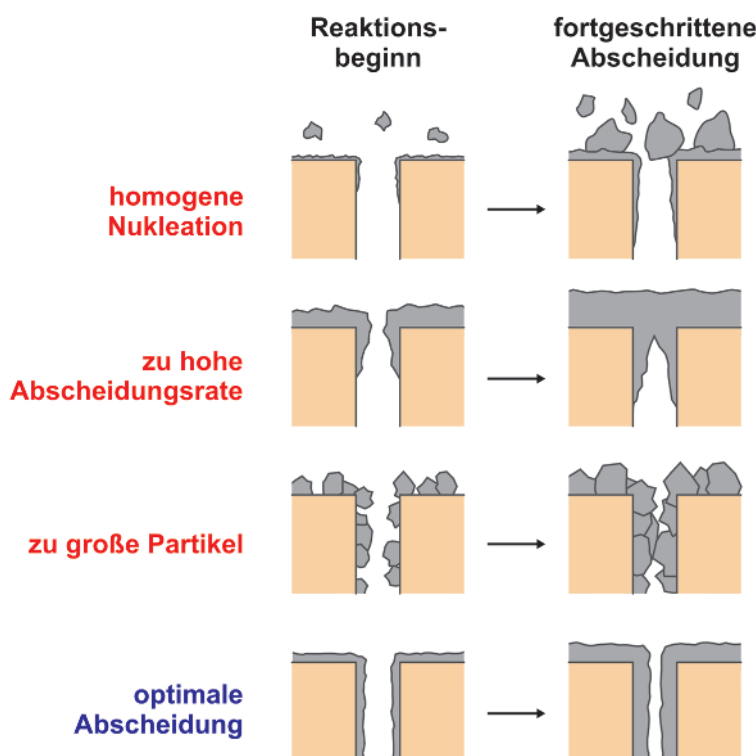


Abbildung 5.1.: Schema zum Einfluss der Selektivität, der Reaktionsrate und der Größe der stromlos abgeschiedenen Metallpartikel auf die stromlose Synthese von Nanoröhren.

In diesem Kapitel wird die Entwicklung verschiedener stromloser Abscheidungsprozeduren und deren Einsatz in der Nanoröhrensynthese vorgestellt. Aufgrund der ausgeprägt elementspezifischen Reaktivität (Nobilität, katalytische Aktivität, Koordinationschemie, geeignete Reduktionsmittel) sind diese nach den abgeschiedenen Metallen und letztere nach ihrer Position im Periodensystem geordnet. Zudem wurden die ausgezeichneten funktionellen Eigenschaften ausgesuchter Strukturen in Anwendungsexperimenten demonstriert.

5.1 Gruppe-8-Metalle: Ruthenium

Mit Ausnahme von Pd und Pt existieren für die katalytisch hochgradig relevanten Platingruppenmetalle kaum stromlose Abscheidungsprozeduren [16]. Als noch geringer ist die Kenntnis von für die Nanomaterialsynthese geeigneten Abscheidungsbadern einzustufen. Nach Wissen des Autors wurden dementsprechend in dieser Elementgruppe - mit der Ausnahme von Pd [151] - keine zum Martin-Protokoll analogen stromfreien Nanoröhrensynthesen publiziert. Aufgrund der Bedeutung des Ru z.B. in der Steigerung der Aktivität von Pt-Katalysatoren in der für Brennstoffzellen relevanten Alkoholoxidation [261] wurde daher an der Neuentwicklung eines stromlosen Abscheidungsbadens gearbeitet. Dafür wurde zunächst RuCl_3 als leicht verfügbarer Metallpräkursor gewählt. Aufgrund der hohen Aktivität der Platingruppenmetalle in der Hydrazinoxidation [179] kam Hydrazin als Reduktionsmittel zum Einsatz.

Im Gegensatz zu den anderen hier erwähnten stromlosen Abscheidungen verhinderte der Zusatz von Liganden die Reduktion des Metalls, vermutlich aufgrund einer hohen Stabilisierung des komplexierten Metallkations. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der versuchten kolloidalen Nanopartikelsynthese aus einer $\text{Ru}(\text{acac})_3$ -Lösung, in der die Zugabe des starken Reduktionsmittels NaBH_4 nicht zu einer Reduktion des Komplexes, sondern zu einer katalytischen Zersetzung des Borhydrids unter Wasserstoff-Freisetzung führte [262].

Die Zugabe von 0.5 M Hydrazin zu einer 10 mM RuCl_3 -Lösung führte zum Ausfall eines voluminösen, dunkelbraunen Niederschlags. Da Hydrazin neben seiner Funktion als Reduktionsmittel auch als (verbrückender) Ligand wirksam werden kann [263], kann als Grund für dieses Verhalten die Ausbildung eines Komplexpolymers vermutet werden. Unter Erhitzung auf etwa 80 - 90 °C löste sich der Niederschlag unter Bildung einer klaren, kirschroten Lösung auf. Wurde diese Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen, fand ein langsamer Farbumschlag in Richtung Gelb statt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Bildung des teilreduzierten $\text{Ru}(\text{II})$ -Komplexes aus dem Niederschlag. Entsprechend der bekannten Reaktivität, dass bei Raumtemperatur stabile Übergangsmetall-Hydrazinkomplexe bei höheren Temperaturen und pH-Werten reduziert werden, findet der Übergang von $\text{Ru}(\text{III})$ zu $\text{Ru}(\text{II})$ erst unter Erhitzung statt [264]. Bei der erhaltenen reduzierten Spezies handelt es sich vermutlich um den $\text{Ru}(\text{II})$ -Aquokomplex. Entsprechend der Beobachtungen weist dieser Komplex eine rosarote Farbe auf und wird in Gegenwart von Luft - langsamer sogar von Wasser - zum gelben $\text{Ru}(\text{III})$ -Aquokomplex oxidiert [235]. Diese spontan ablaufende Reoxidation veranschaulicht die vergleichsweise schwierige nasschemische Reduktion von Ru -Komplexen zum elementaren Metall trotz dessen relativ edlen Charakters ($E^0(\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}) = 0.455 \text{ V}$ [248]).

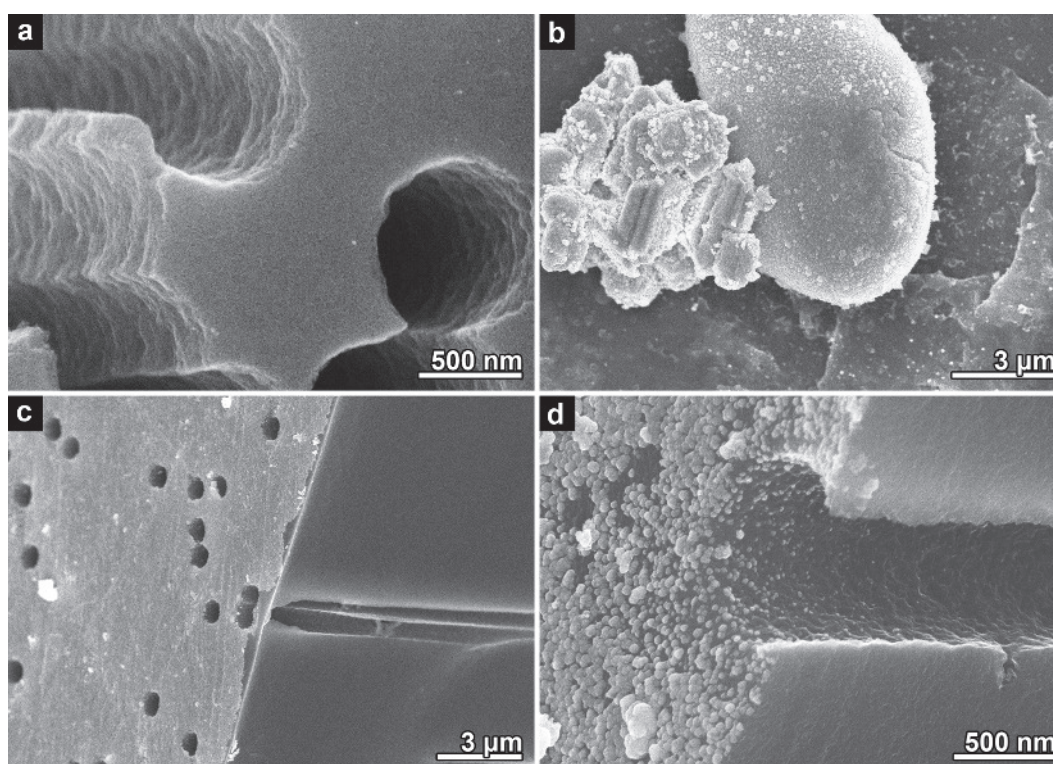


Abbildung 5.2.: REM-Aufnahmen zur Ru-Abscheidung auf Kohlenstofftemplaten. **(a)** Karbonisiertes PI-Templat vor Durchführung der Reaktionen. **(b)** Nach Aktivierung mit $\text{Sn}(\text{II})$ und $\text{Ag}(\text{I})$ wurden auf dem Templat sehr große, unregelmäßig verteilte Partikel gefunden. **(c)** Stromlos mit Ru beschichtetes Templat. **(d)** Vergrößerung einer Porenöffnung des Ru -dekorierten Templats.

Um die augenscheinlich gehemmte Reduktion zum elementaren Metall zu erzwingen, wurde der Hydrazingehalt der nach obigem Vorgehen erhaltenen roten Lösung auf 2.5 M erhöht, ein ionenspurgeätztes Templat zugegeben und die Lösung im Ölbad auf 90 °C erhitzt. Um die Metallisierung zu starten war es nötig, den pH-Wert so lange durch die Zugabe kleiner Mengen an verdünnter Natronlauge (2.6 M) zur zwischenzeitlich abgekühlten Lösung zu erhöhen, bis am Templat eine intensive Blasenbildung einsetzte ($\text{pH} > 12$). Das Bad wurde bei Nachlassen der Blasenbildung regelmäßig mit neuem Hydrazin versetzt. Die für die Metallabscheidung benötigten aggressiven Abscheidungsbedingungen (hoher pH-Wert, hohe Hydrazinkonzentration und hohe Temperatur) bewirkten eine schnelle und vollständige Zersetzung von PC-Templaten. Sogar Template aus dem sehr robusten PI versprödeten darin stark und zerbrachen, bevor eine nennenswerte Metallisierung einsetzen konnte. Dies ist nicht erstaunlich, da die Abscheidungsbedingungen den Ätzbedingungen der

PC-Template ähneln und Hydrazin ein hochreaktives Molekül darstellt, das sowohl als Reduktionsmittel, Ligand als auch als starkes Nukleophil wirksam werden kann.

Daher wurden die Polymertemplate durch chemisch hochgradig widerstandsfähige Kohlenstofftemplate ersetzt, die durch Pyrolyse von ionenspurgeätzten PI-Folien erhalten wurden (Abb. 5.2 a). Eine Aktivierung fand nicht statt, da mit der konventionellen Sn(II)-Ag(I)-Methode große, unregelmäßig verteilte Ag-Partikel auf dem Kohlenstofftemplat abgeschieden wurden (Abb. 5.2 b) und die Quellaktivierung nicht auf dieses Substratmaterial übertragen werden kann. Dennoch gelang bei vorsichtiger Reaktionsführung die Abscheidung metallisch glänzender Filme auf den Templaten durch heterogene, nicht-katalysierte Nukleation. Die REM-Untersuchung der erhaltenen Produkte belegte die Bildung eines homogenen Dünnschichtfilms auf der äußeren Templatoberfläche, offenbarte jedoch zugleich einen rapide abnehmenden Metallisierungsgrad entlang der Templatporen (Abb. 5.2 c,d).

Aufgrund der Zersetzung der nichtstabilisierten Bäder bei ausgedehnten Reaktionszeiten war es nicht möglich, die Ausbildung von Röhrenstrukturen durch eine längere Abscheidungsdauer effektiv zu begünstigen. Allerdings ermöglicht die beschriebene Abscheidungsprozedur die Dekoration von Oberflächen mit Ru-Partikeln. Dies wurde für die Herstellung bimetallischer Pt-Ru-Nanoröhrenkatalysatoren in Kapitel 5.5 genutzt.

5.2 Gruppe-9-Metalle: Rhodium

Metallisches Rh besitzt eine breite Palette an zumeist katalytischen Anwendungsbereichen. Neben der Hydrierkatalyse [265], für die die Platingruppenmetalle generell geeignet sind, kommt es auch in Oxidationsreaktionen [266] und spezifischeren Anwendungen wie C-C-Kreuzkupplungen [267] und dem (NO)_x-Abbau [268] zum Einsatz. Ein einfacher nasschemischer Zugang zu komplexen Rh-Nanomaterialien mittels der stromlosen Metallabscheidung ist daher von potentiell hoher Bedeutung. Dieses Thema ist nahezu unbeforscht [16], weswegen Untersuchungen zu stromlosen Rh-Abscheidungen unternommen wurden, die zur Synthese von Nanoröhren geeignet sind. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse bauen auf einer Publikation des Autors auf [269]. Alle Abscheidungen in ionenspurgeätzten Polymeren wurden nach dreifacher Aktivierung vorgenommen.

5.2.1 Syntheseentwicklung und Herstellung der Rh-Nanostrukturen

Badentwicklung

Zunächst wurde ein Rh-Abscheidungsbad entwickelt. Ausgangspunkt war die Kombination von RhCl₃ als Metallquelle und - wie für Platingruppenmetalle üblich [16] - Hydrazin als Reduktionsmittel. Neben der guten Reduktionskraft [179] stellt Hydrazin im Gegensatz zu Bor- und Phosphor-basierten Verbindungen ein chemisch sauberes Reduktionsmittel dar, das in basischer Lösung gemäß Gl. 5.1 lediglich zu Stickstoff und Wasser umgesetzt wird [16]. Für katalytische oder medizinische Anwendungen ist die Reinheit der erhaltenen Metallstrukturen oft von großer Bedeutung [16].



Neben der vollständigen elektrochemischen Oxidation können wässrige Hydrazinlösungen an katalytisch aktiven Oberflächen wie z.B. Rh [270] auch unter Bildung von N₂, H₂ und NH₃ chemisch umgesetzt werden. Sollen stromlose Abscheidungen zu möglichst vollständigen Umsetzungen führen, bietet sich daher die Nutzung großzügiger Überschüsse und eine Erneuerung des Hydrazins in der Reaktionslösung an. Diese Strategie wurde in den untenstehend beschriebenen Synthesen der geträgerten Rh-Katalysatoren und des Rh-Schwarzes verfolgt (dreimalige Zugabe der ursprünglich eingesetzten Hydrazinmenge bei deutlich nachlassender Intensität der Reaktion).

Ähnlich wie im Fall des Ru(III) (siehe Kapitel 5.1) führte die direkte Vermischung der Metallquelle und des Reduktionsmittels zur Bildung eines ockerfarbenen, voluminösen Niederschlags. Um die Löslichkeit des Rh(III) zu verbessern und die Metastabilität des Reaktionsgemischs sicherzustellen, wurde ein geeigneter Ligand gesucht. Unter Einsatz des Heteroaromaten Pyridin konnten beide Kriterien erfüllt werden. Interessanterweise wechselte die Farbe der tiefroten Lösung von RhCl₃ und Pyridin erst bei Zugabe von Hydrazin zu Gelb, das charakteristisch für den unter diesen Bedingungen erwarteten, oktaedrischen Pyridinkomplex *trans*-[Rh(py)₄Cl₂]⁺ ist [271]. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Inertheit von Rh(III)-Komplexen und dem durch Reduktionsmittel katalysierten Ligandenaustausch an Rh(III)-Zentren begründet [271, 272]. Erst in der Gegenwart von Spuren reduzierter Rh(I)-Komplexe wird Pyridin schnell an Rh(III) angelagert (Abb. 5.3).

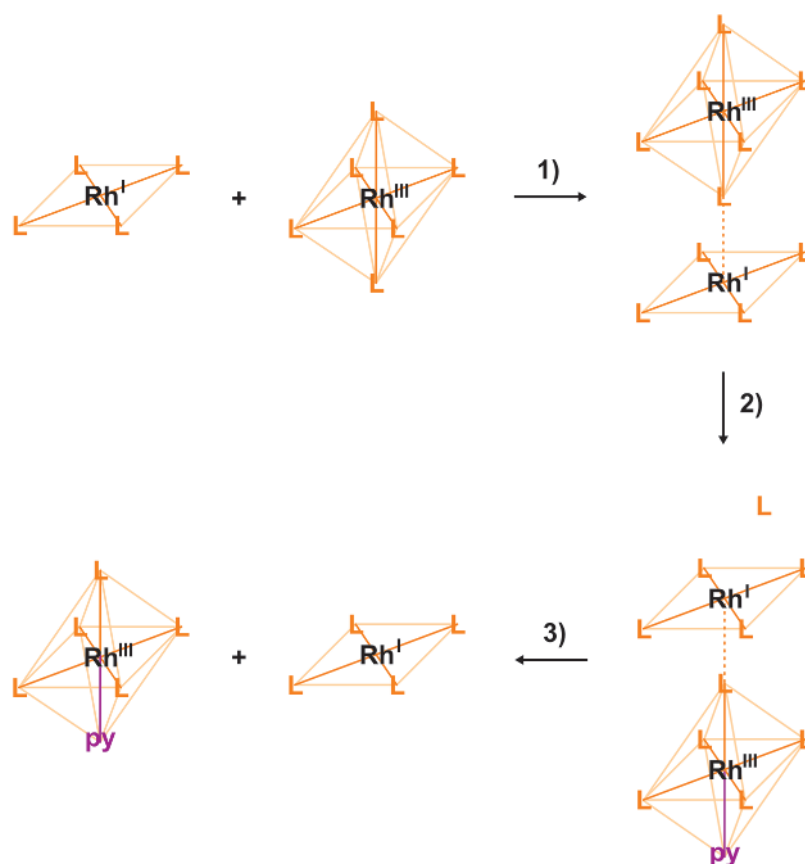


Abbildung 5.3.: Substitution eines Liganden am Rh(III)-Zentrum in Anwesenheit von Reduktionsmitteln nach dem von Gillard und Baker vorgeschlagenen Mechanismus [272]. Der Ligandenaustausch geht von einem oktaedrischen Rh(III)-Komplex und einem quadratisch-planaren Rh(I)-Komplex aus. **(1)** Die beiden Komplexe gehen einen verbrückten Übergangszustand ein. **(2)** Ein 2-Elektronentransfer kehrt die Ladungszustände der beiden Zentralteilchen um. Dies führt zur Abstraktion eines Liganden am nun einwertigen Rh-Zentrum, während am nun koordinativ nicht mehr abgesättigten Rh(III)-Zentrum ein Ligand (hier: Pyridin) addiert. **(3)** Die beiden Komplexe trennen sich. Durch analoge Umsetzungen können weitere Liganden ausgetauscht werden.

Erstaunlicherweise ergaben polarographische Studien [236], dass das Halbstufen-Reduktionspotential des vermutlich in der Reaktionslösung gebildeten Komplexes $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{py})_4\text{Cl}_2]^+$ mit -0.21 V positiver ist als das des korrespondierenden Aquokomplexes $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (-0.35 V). Die Reduktion wird also durch die Anwesenheit der Liganden etwas erleichtert. Erklärt wurde dies durch den über die antibindenden π -Orbitale des Heteroaromaten vereinfachten Ladungstransfer auf die d-Orbitale des Metallzentrums [236] sowie den Abbau von Spannungen während des Verlusts der apicalen Chloroliganden des Komplexes $[\text{Rh}(\text{py})_4\text{Cl}_2]^+$ beim Übergang von der oktaedrischen in die für d^8 -Übergangsmetallionen typische, quadratisch-planare Geometrie [273]. Ein Bindungsschema dieser Geometrie und Elektronenkonfiguration ist in Abb. 5.23 zu finden. Trotz der günstigen Reduzierbarkeit fand die Rh-Abscheidung in der finalen Reaktionslösung (10 mM RhCl_3 , 0.41 M Pyridin, 0.3 M Hydrazin) erst ab einer erhöhten Temperatur von etwa 80 °C statt.

Synthese von Rh-Nanoröhren in ionenspurgeätzten Polymertemplaten

Die beginnende Metallisierung ionenspurgeätzter Template zeigte sich durch Graubraun-Färbung und Gasentwicklung. Eine Erhöhung der Temperatur deutlich über das für die Abscheidungsreaktion benötigte Minimum hinaus steigerte die Metallisierungsgeschwindigkeit, förderte aber auch homogene Nukleation. Entsprechende, bei 95 °C in PC-Templaten synthetisierte Nanostrukturen sind in Abb. 5.4 dargestellt. Neben unvollständigen Röhren, die entsprechend der typischen Reaktivität [22, 144, 213] bevorzugt an den äußeren, gut zugänglichen Templatbereichen erhalten wurden (Abb. 5.4 a), sind zahlreiche miteinander verwachsene Partikel zu sehen (Abb. 5.4 b). Diese sind in der Lösung durch homogene Nukleation entstanden, durch katalytische Umsetzung der Abscheidungslösung oder Aggregation gewachsen und haben sich schließlich teilweise mit dem Rh-Oberflächenfilm auf dem Templat verbunden.

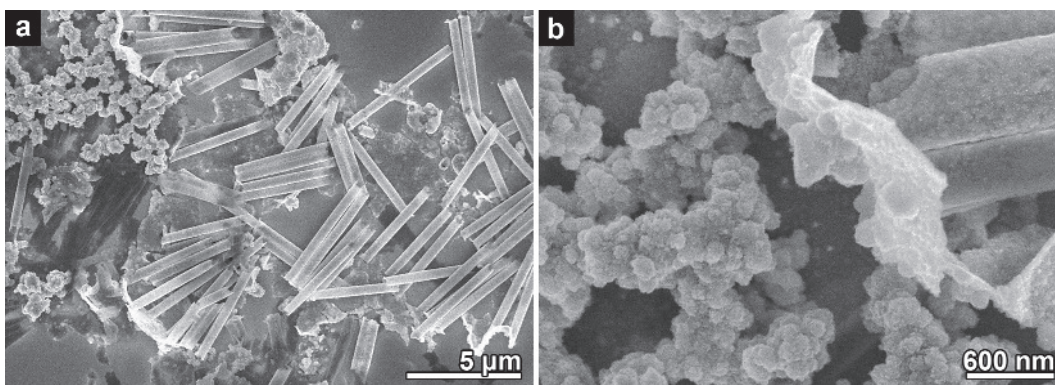


Abbildung 5.4.: REM-Aufnahmen der bei 95 °C abgeschiedenen Rh-Nanostrukturen. **(a)** Partikelaggregate sowie teilweise noch am Oberflächenfilm verankerte Nanoröhrenstümpfe. **(b)** Vergrößertes Bild der Partikelaggregate sowie des Oberflächenfilms.

Konstante Temperaturführung bei etwa 85 °C erlaubte hingegen die Herstellung homogener und durchgängiger Nanoröhren (Abb. 5.5). Abb. 5.5 a zeigt Röhren von etwa 30 nm Wandstärke, die innerhalb von 10 min in einem PC-Templat abgeschieden wurden. Aufgrund der Brüchigkeit des abgeschiedenen Metallfilms fragmentierten die Nanoröhren bei der Templatauflösung. Es ist aber dennoch zu erkennen, dass im gesamten Verlauf der Templatporen regelmäßige Strukturen abgeschieden wurden. Eine Verlängerung der Abscheidungszeit auf 30 min führte in einem identischen Templat zur Ausbildung stabiler, freistehender Röhren von etwa 50 nm Wanddurchmesser (Abb. 5.5 b). Aufgrund der zuverlässigen Abformung durch die Rh-Abscheidung konnte durch Vermessung der Röhren die Porenmorphologie bestimmt werden. Die Poren hatten eine Länge von etwa 28 µm und mit einem Durchmesser von 300 nm an der Templataußenseite sowie von 410 nm in der Templatmitte eine leicht zigarrenförmige Gestalt. Der nichtlineare zeitliche Anstieg der Metallfilmdicke ist auf die Abreicherung der Reaktionslösung zurückzuführen. Im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Nanoröhrensynthesen sind die Reaktionszeiten zudem sehr kurz. Dass trotz der schnellen Abscheidung sehr ebenmäßige Röhren erhalten werden konnten, kann durch den unter den Reaktionsbedingungen der Rh-Abscheidung begünstigten Stofftransport erklärt werden: Die vergleichsweise hohe Temperatur beschleunigt die Diffusion, während die intensive Gasentwicklung an den Templaten zu einer Durchmischung der Reaktionslösung beiträgt.

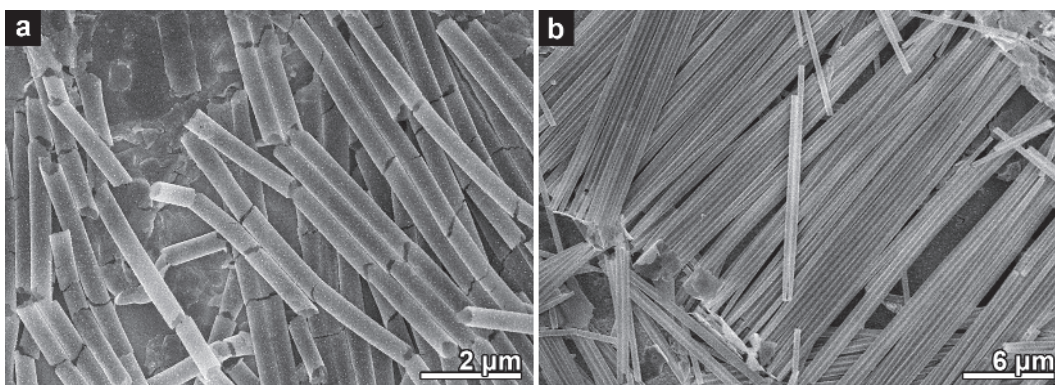


Abbildung 5.5.: REM-Aufnahmen der bei 85 °C abgeschiedenen Rh-Nanoröhren nach **(a)** 10 min Reaktionszeit und **(b)** 30 min Reaktionszeit. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Bei längeren Abscheidungszeiten versprödeten und zerfielen die PC-Templates. Daher wurden beständigere PET-Templates eingesetzt, um die Möglichkeit ausgedehnter Reaktionszeiten auszuloten. Die Porendimensionen waren dabei mit etwa 300 nm Öffnungsdurchmesser vergleichbar mit denen der PC-Templates. Zu den PC-Templaten analoge Rh-Abscheidungen führten auch bei längeren Reaktionszeiten nicht zu einer merklichen Versprödung. Nach einer Abscheidungsdauer von 1 h wurde ein geschlossener Rh-Film vergleichsweise hoher Rauheit auf dem PET-Templat gefunden (Abb. 5.6 a). Hochaufgelöste REM-Aufnahmen deuten dabei an, dass die körnigen Strukturen, aus denen der Film aufgebaut ist, selbst aus kleineren Partikeln bestehen (Abb. 5.6 b).

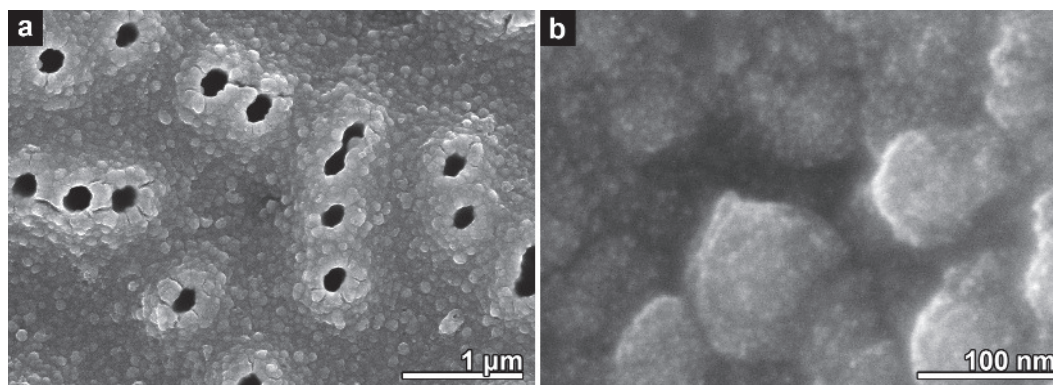


Abbildung 5.6.: REM-Aufnahmen von rhodiniertem PET-Templat. (a) Aufsicht auf das Templat und die Nanoröhren-Öffnungen. (b) Oberflächenfilm in starker Vergrößerung. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

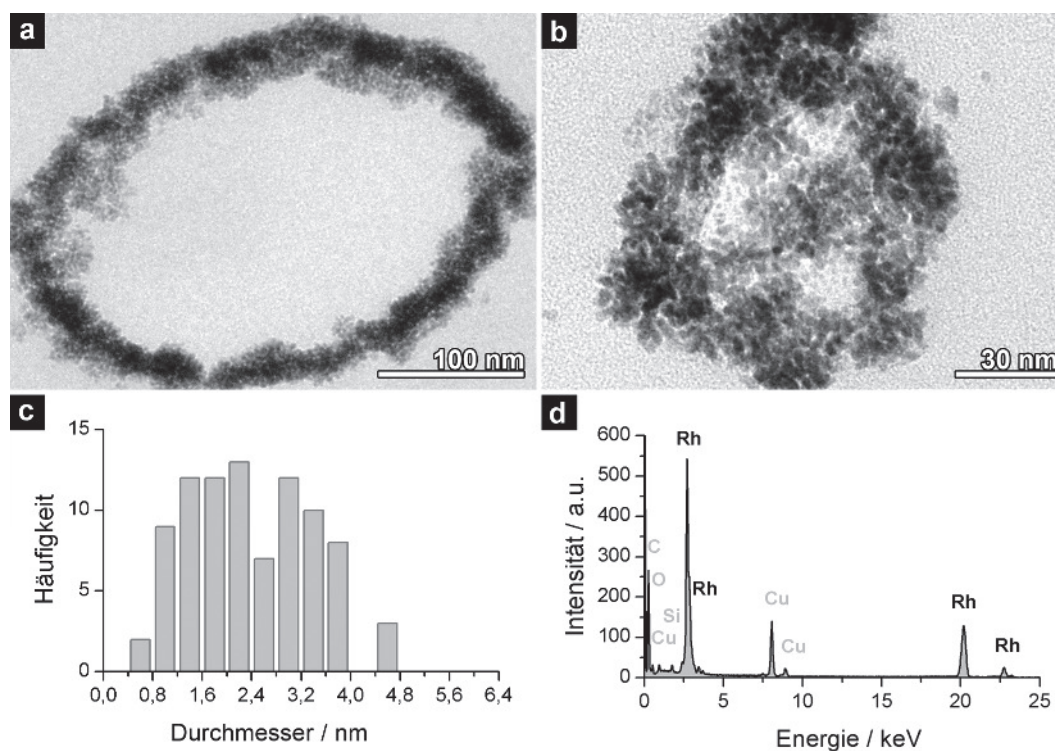


Abbildung 5.7.: (a,b) TEM-Aufnahmen zweier Rh-Nanoröhren mit unterschiedlichen Durchmessern. Der Innenraum der schmalen Nanoröhre ist teilweise mit Nanopartikel-Aggregaten gefüllt. (c) Histogramm der Partikelgrößenverteilung. (d) EDX-Spektrum der Rh-Nanostrukturen. Die grau gekennzeichneten Elemente können der Polymermatrix (C, O), dem Einbettungsharz (Si) und dem TEM-Netz (Cu) zugeordnet werden. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Um detailliertere Informationen zur Nanostruktur der abgeschiedenen Filme zu erhalten, wurden TEM-Aufnahmen von Templat-Dünnschnitten angefertigt. In Abb. 5.7 a ist das TEM-Bild eines Dünnschnitts der in Abb. 5.5 a dargestellten Probe zu sehen. Bereits in dieser mittleren Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Röhrenwände aus sehr kleinen Partikeln zusammengesetzt sind. Abb. 5.7 b zeigt den stark vergrößerten Querschnitt einer etwa 100 nm durchmessenden, in einem PC-Templat hergestellten, teilweise gefüllten Rh-Nanoröhre. Der Metallfilm ist aus rundlichen, zusammen gewachsenen Aggregaten aufgebaut, die vermutlich aus Aktivierungskeimen hervorgegangen sind und selbst aus lose miteinander verbundenen, sehr kleinen Nanopartikeln bestehen. Eine Analyse der TEM-Aufnahmen ergab eine Partikel-

größe von $2.8 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ (Abb. 5.7 c). Mit EDX konnte kein verbleibendes Ag in den Strukturen gefunden werden, was auf eine parallel zur Abscheidung verlaufende Zementationsreaktion (siehe Gl. 4.1) schließen lässt (Abb. 5.7 d). Interessanterweise verblieben zwischen den Nanopartikeln Hohlräume von wenigen Nanometern Durchmesser.

Synthese von geträgerten Rh-Partikelclustern und Rh-Schwarz

Um die Vielseitigkeit des Abscheidungsprotokolls zu verdeutlichen, wurde Kohlenstoffruß der Marke Vulcan® XC72 als alternatives Substrat eingesetzt. Vor der Reaktion wurde das Material zur Ausbildung polarer, hydrophiler Oberflächengruppen für 20 min in reiner Schwefelsäure gekocht und anschließend gründlich gewaschen, um die Säure wieder zu entfernen. Da keine katalytisch aktiven Metallkeime auf den Kohlenstoffpartikeln vorhanden waren, wurde die Reaktionstemperatur auf 95°C erhöht, um die heterogene, nichtkatalysierte Nukleation als Reaktionspfad zu begünstigen. Unter Annahme eines quantitativen Umsatzes betrug die Rh-Beladung 10%. TEM-Aufnahmen der erhaltenen Nanostrukturen zeigen, dass auf den Kohlenstoffpartikeln Rh-Kappen abgeschieden wurden (Abb. 5.8 a,b). Die Nanostruktur des Rh war dabei vergleichbar mit der der Nanoröhrenwände (Abb. 5.7 a,b). Auffallend war dabei, dass keine isolierten Rh-Aggregate gefunden wurden, wie sie für homogene Nukleation erwartet worden wären. Ebenfalls ist die Größe der Rh-Kappen vergleichbar. Diese Beobachtungen können mit einem Nukleations-Wachstums-Mechanismus erklärt werden: Anscheinend fanden zu Reaktionsbeginn an wenigen Stellen auf der Oberfläche der Kohlenstoffpartikel Nukleationsergebnisse statt. Im Folgenden wurde neues Rh bevorzugt an diesen Keimen abgeschieden, was zu einer kontinuierlichen Größenzunahme der Kappen führte.

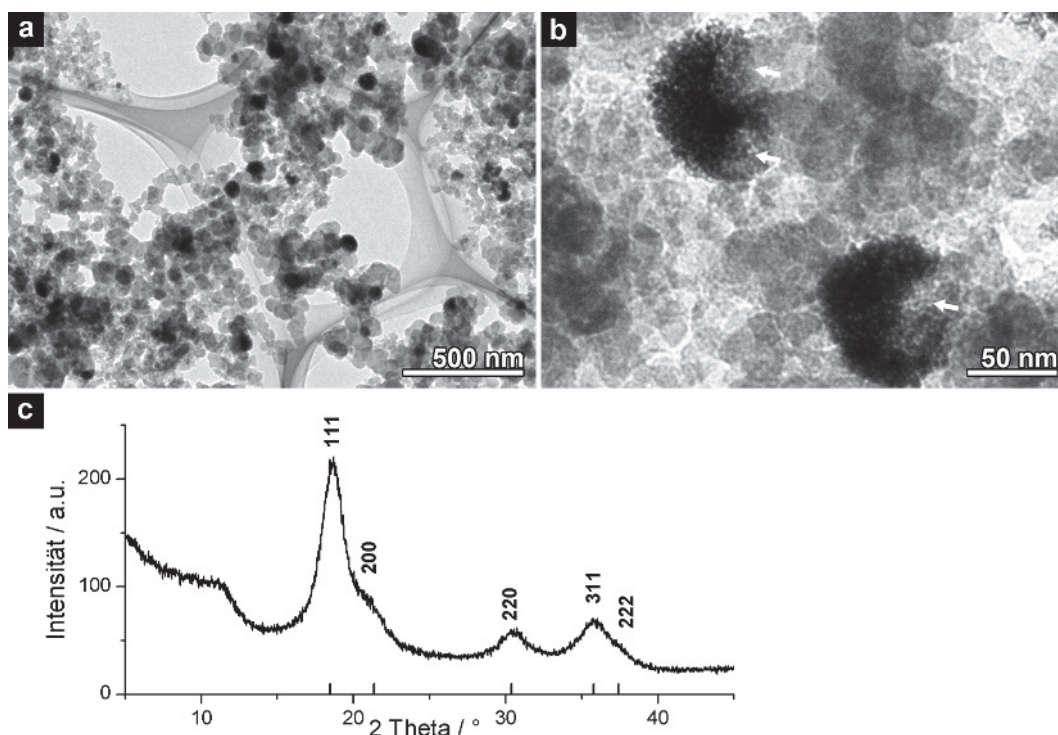


Abbildung 5.8.: (a,b) TEM-Aufnahmen der mit Rh dekorierten C-Partikel. Im rechten, höher aufgelösten Bild sind Kohlenstoffpartikel, auf die die Rh-Kappen aufgewachsen sind, mit Pfeilen markiert. (c) Diffraktogramm der kohlenstoffgeträgerten Rh-Nanostrukturen. Das stark verbreiterte Signal bei etwa 11° kann dem Trägermaterial zugeordnet werden. Die indizierten Reflexe wurden elementarem Rh zugeordnet. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die Phasenzusammensetzung der geträgerten Rh-Partikel wurde mittels XRD untersucht. Neben einem auf den Kohlenstoffruß zurückzuführenden Untergrund wurden deutlich verbreiterte Reflexe gefunden, die metallischem, kubisch flächenzentriertem Rh zugeordnet werden konnten (Abb. 5.8 c). Durch Anwendung der Scherrer-Gleichung wurde die Kristallitgröße auf etwa 2.2 nm abgeschätzt. Dieser Wert unterschreitet den aus TEM-Aufnahmen ermittelten leicht, was darauf hindeutet, dass einige der Partikel aus mehr als einem Kristallit bestehen.

Um die sich in den TEM-Aufnahmen andeutende Mikro- bzw. Mesoporosität der stromlos synthetisierten Rh-Materialien direkt nachzuweisen, wurde die BET-Methode eingesetzt. Um Substratbeiträge auszuschließen, wurde für diese Messung Rh-Schwarz hergestellt. Dafür wurde ein Abscheidungsbad auf 100 °C erhitzt, ohne ein Templat hinzugeben. Durch homogene Nukleation fand die Ausfällung von Rh-Pulver statt, das nach Absetzen durch Dekantieren und Zentrifugation gereinigt wurde. Die Reaktionsbedingungen sind vergleichbar mit denen, die zur Erzeugung der kohlenstoffgeträgerten Rh-Nanomaterialien genutzt wurde. Aufgrund der ausgeprägten Ähnlichkeit der Nanostruktur der unterschiedlichen Rh-Proben können die in der Porositätsmessung mit dem Rh-Schwarz erhaltenen Kernresultate als repräsentativ für die verschiedenen stromlos synthetisierten Rh-Nanomaterialien angesehen werden.

Die mit dem Rh-Schwarz erhaltenen Ad- und Desorptionsisothermen sind in Abb. 5.9 a gezeigt. Aus diesen Daten wurde die spezifische Oberfläche des Materials zu $12.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Gesamtvolumen der Poren ($< 41 \text{ nm}$) zu $0.010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bestimmt. Verglichen mit massivem Rh der Dichte 12.41 g cm^{-3} [235] ergibt sich damit ein Volumenteil dieser Porenfraktion von 12%. Durch Anwendung eines NLDFT-Gleichgewichtsmodells, das von schlitzförmigen Poren ausgeht [239], wurde die Porengrößenverteilung bis zu einer Größe von 2 nm berechnet (Abb. 5.9 b). Neben Meso- und Makroporen, die vermutlich aus den Hohlräumen stammen, die sich bei der Zusammenlagerung einzelner Rh-Aggregate bilden (siehe Abb. 5.7 a), wurde ein Porenmaximum bei 2 - 3 nm gefunden. Dieser Bereich befindet sich zwischen Mikro- und Mesoporen, und aufgrund der TEM-Analytik ist es wahrscheinlich, dass er auch Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$ Durchmesser) umfasst.

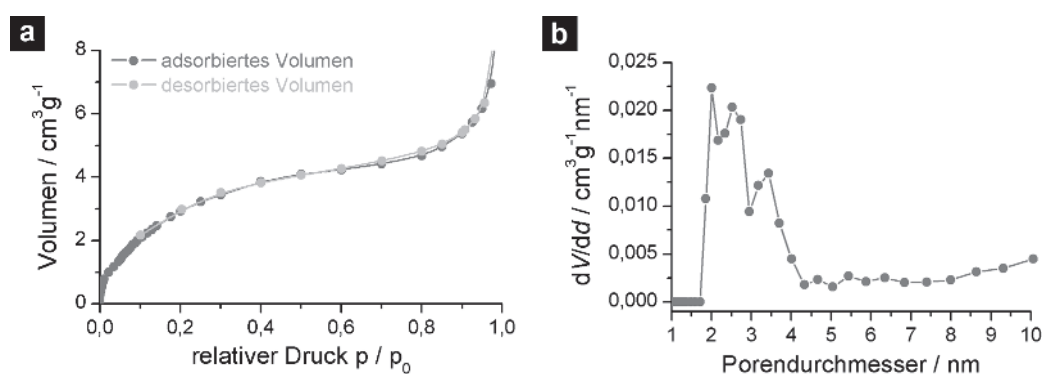


Abbildung 5.9.: Porositätsanalyse des Rh-Schwarz, ermittelt durch Stickstoffsorption. **(a)** Sorptionsisotherme und **(b)** daraus mit einem DFT-Modell berechnete Porengrößenverteilung. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Variation der Reaktivität durch Nutzung substituierter Pyridinliganden

Zusätzlich wurde der Einfluss von Ligandensubstituenten auf das Abscheidungsverhalten untersucht. Um elektronische Effekte aufgrund starker mesomerer Wechselwirkungen zu maximieren und die Komplexbildung nicht sterisch zu behindern, wurden dabei in der 4-Position substituierte Pyridine verwendet. Zum Einsatz kam das elektronenarme Trifluormethylpyridin, die beiden alkylsubstituierten Varianten Methyl- und Ethylpyridin, die gegenüber der Stammverbindung zwar sterisch, aber kaum elektronisch modifiziert sind, sowie das elektronenreiche Methoxypyridin. Außer im Fall des Trifluormethylpyridins, dessen Einsatz bei einer Abscheidungstemperatur von 85 °C zu spontaner Badzersetzung führte, wurden in allen anderen Fällen Temperaturen von etwa 100 °C (und im Fall des Ethylpyridins zusätzlich eine erhöhte Hydrazinkonzentration) benötigt, um die Rh-Abscheidung zu initiieren. Bei dieser hohen Temperatur wurden mit der Ausnahme des nicht ausreichend wasserlöslichen Trifluormethylpyridins homogene, einphasige Abscheidungslösungen erhalten. Bei Raumtemperatur bildete das Trifluormethylpyridin, das Methoxypyridin sowie das Ethylpyridin eine zweite, organische Phase aus.

Geht man von der Erklärung aus, dass die Wechselwirkung von Metallorbitalen mit antibindenden π -Orbitalen des Liganden für die gute Reduzierbarkeit der Pyridinkomplexe verantwortlich ist [236], kann die erhöhte Empfänglichkeit des elektronenarmen Trifluormethylpyridinkomplexes gegenüber Reduktion durch energetische Absenkung der antibindenden Orbitale verstanden werden. Eine erhöhte Elektronendichte im Azaaromaten und sterische Abschirmung des Metallzentrums im Fall der anderen drei Pyridinvarianten erschweren entsprechend dessen Reduktion. In allen Fällen ähnelten die Rh-Filme strukturell den in Anwesenheit von Pyridin erhaltenen (Abb. 5.10), und bis auf die Ausnahme des Methylpyridins wurden keine günstigen Veränderungen des Abscheidungsverhaltens beobachtet. Die Badstabilität war in Anwesenheit von Ethyl-, Methoxy- und Trifluormethylpyridin unter den jeweils zur Metallisierung erforderlichen Reaktionsbedingungen (s.o.) vielmehr deutlich verschlechtert.

Das Methylpyridin-basierte Bad erlaubte hingegen die homogene Abscheidung von nanoskopischen Rh-Filmen auf nichtaktivierten Oberflächen wie z.B. Glas und wies gleichzeitig keine ausgeprägte Tendenz zu homogener Nukleation auf. Daher stellt dieses Reaktionssystem eine Alternative zu den in Kapitel 5.2.1 genutzten Pyridinlösungen dar, falls nichtkatalytische Substrate verwendet werden sollen [175].

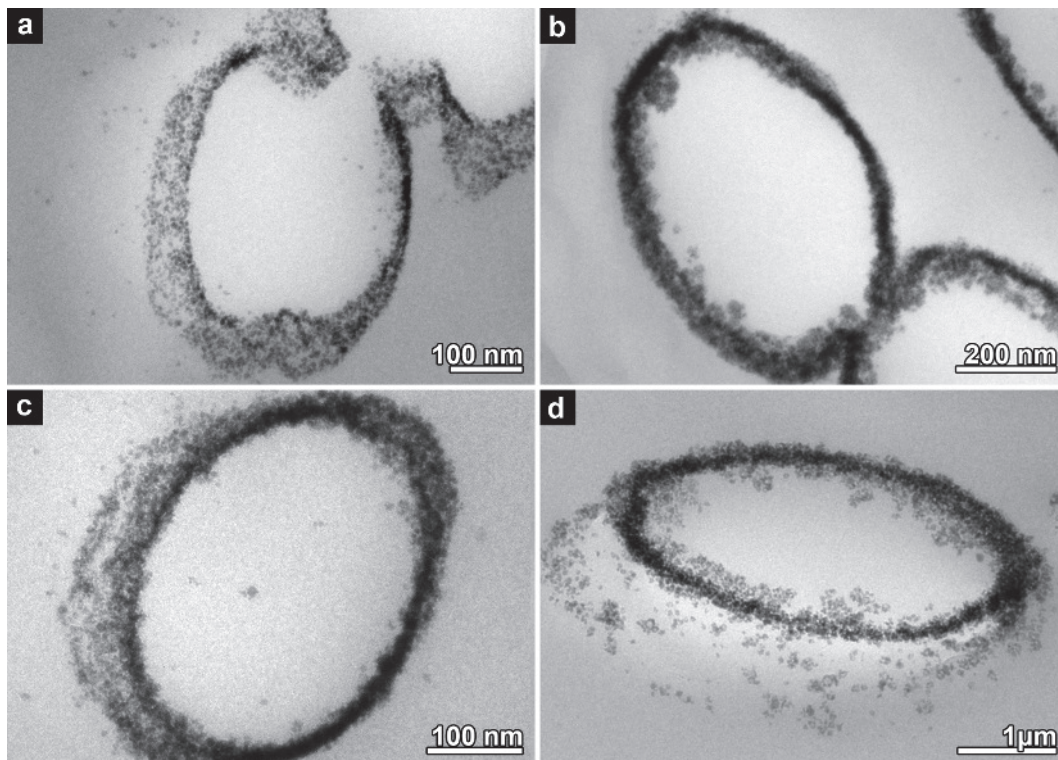


Abbildung 5.10.: TEM-Aufnahmen von Rh-Nanoröhren, die in Anwesenheit von in 4-Position substituierten Pyridinen abgeschieden wurden. (a) Methoxypyridin. (b) Ethylpyridin. (c) Methylpyridin. (d) Trifluormethylpyridin.

5.2.2 Anwendung der Rh-Nanoröhren in der amperometrischen Peroxid-Detektion

CV-Charakterisierung des Katalysators

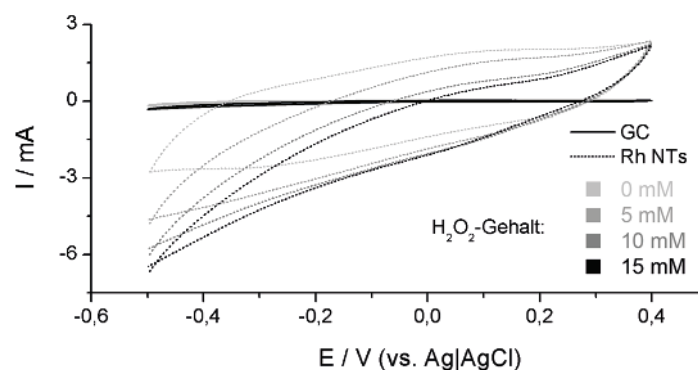


Abbildung 5.11.: Cyclovoltammogramme einer GC-Elektrode vor und nach Modifikation mit Rh-Nanoröhren (Spannungsänderungsrate: 50 mVs^{-1} , Elektrolyt: Phosphatpuffer mit unterschiedlichem Peroxid-Gehalt). Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Metallische Nanoröhren können als ungeträgerte Heterogenkatalysatoren verstanden werden. Diese Strukturen sind in der jüngsten Zeit aufgrund ihres Potentials als leistungsstarke und langlebige Katalysatorsysteme intensiv untersucht worden [221]. Da bereits Rh-Nanopartikel in der elektrokatalytischen Detektion von Wasserstoffperoxid [274] als einem gleichermaßen biologisch wie industriell relevanten Analyten [275] genutzt wurden, kamen die stromfrei synthetisierten Rh-Nanoröhren zum Test ihrer katalytischen Eigenschaften in der amperometrischen Peroxid-Sensorik zum Einsatz. Zudem wurden in dieser Reaktion bereits Versuche mit Nanoröhren durchgeführt, die allerdings aus Au bestanden [92, 142]. Die erstmalige Kombination von Rh als funktionellem Material mit der ungewöhnlichen pseudo-eindimensionalen Morphologie der Nanoröhren erlaubt im Vergleich mit den Mutterstrukturen (Rh-Nanopartikel, Au-Nanoröhren) somit die Beurteilung der katalytischen Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Gestalt und Zusammensetzung der genutzten Strukturen.

Zunächst wurden Cyclovoltammogramme der GC-Elektrode vor und nach Modifikation mit Rh-Nanoröhren aufgenommen. Verwendet wurden Nanoröhren der in Abb. 5.5 b gezeigten Probe, die als Suspension auf die GC-Elektrode getropft wurden (Beladung: 0.3 mg cm^{-2}). Als Elektrolyt kam ein selbst hergestellter Natriumphosphatpuffer zum Einsatz, der die Vergleichbarkeit mit der Literatur [92, 142, 274, 276, 277] sicherstellt (präpariert nach der Methode von Sörensen, pH 7.0, 0.1 M).

Das elektrochemische Verhalten der ggf. katalytisch modifizierten Elektrode in Anwesenheit unterschiedlicher Konzentrationen an Peroxid ist in Abb. 5.11 gezeigt. Wie an den auch im Fall des peroxidfreien Elektrolyten stark vergrößerten Strömen zu sehen ist, wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode durch die Aufbringung der Nanoröhren deutlich erhöht. Während die GC-Elektrode kaum auf den Zusatz von Peroxid ansprach, wurden in Gegenwart der Rh-Nanoröhren zusätzliche reduktive Ströme beobachtet, die eine elektrochemische Umsetzung des Analyten gemäß Gl. 5.2 anzeigen:



Amperometrische Peroxid-Detektion

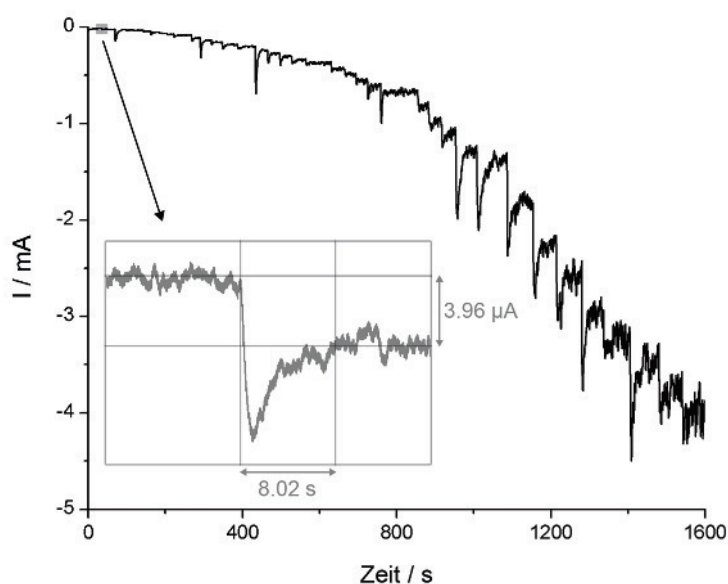


Abbildung 5.12.: Amperometrische Messung mit der Rh-Nanoröhren-modifizierten GC-Elektrode bei einem Potential von -0.3 V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$). Die Einfügung zeigt eine Vergrößerung des markierten Abschnitts (erste Zugabe von $3 \text{ } \mu\text{M}$ H_2O_2). Die zackenförmigen Ausschläge in der Messkurve sind auf Peroxid-Zugaben nahe der Arbeitselektrode zurückzuführen, die eine lokal und temporär erhöhte Analytkonzentration (und damit auch Stromantwort) zur Folge haben. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die Peroxid-Reduktion setzte bereits bei vergleichsweise positiven Potentialen ein (z.B. im kathodischen Zweig bei etwa 0.1 V), für deutliche reaktive Ströme wurden aber negativere Potentiale benötigt. Aus diesem Grund und im Sinne der direkten Vergleichbarkeit mit dem Rh-Nanopartikel-Katalysator [274] wurde die nachfolgende amperometrische

Messung bei -0.3 V durchgeführt. Dafür wurde das Strom-Zeit-Verhalten des Rh-Nanoröhren-Katalysators unter Zugabe definierter Analytmengen bei potentiostatischen Bedingungen aufgezeichnet. Dabei wurde der zuvor mit Stickstoff gespülte Elektrolyt (75 mL) mit konstanter Rate gerührt (etwa 400 min⁻¹). Dem Elektrolyten wurden jeweils fünf mal 3 µM, 10 µM, 30 µM, 50 µM, 0.1 mM, 0.3 mM und zehn mal 1 mM Peroxid zugesetzt. Abb. 5.12 zeigt die erhaltene Messkurve.

Bei gegebener Peroxidkonzentration und konstanten Rührbedingungen stellt sich ein Gleichgewichtsstrom ein, der sich vom Strom des Reinelektrolyten durch die elektrochemische Umsetzung des Analyten unterscheidet. Bereits die erste Zugabe von 3 µM H₂O₂ führte zu einem deutlichen Anstieg des Stroms (siehe die Einfügung in Abb. 5.12). Vor dem Erreichen des Gleichgewichtsstroms der neuen Peroxidkonzentration wurden dabei mehr oder weniger starke Übersteuerungen gefunden, die auf die Injektion der Peroxid-Stammlösung in Richtung der Elektrode zurückzuführen sind. Vor der Gleichverteilung des Analyten durch das Rühren ist dessen Konzentration in der Region des Katalysators erhöht. Dies führt zu einer zeitlich begrenzten, überhöhten Stromantwort; danach wird ein Rückgang des Stroms auf den Gleichgewichtswert der neuen Peroxid-Konzentration beobachtet. Trotz dieser Einschränkung wurde der neue Gleichgewichtsstrom in einer kurzen Ansprechzeit von 8 s erreicht (siehe Einfügung in Abb. 5.12). Bei hohen Peroxidkonzentrationen (siehe Abb. 5.12 und hier vor allem t > 800 s) nahm die Ansprechzeit und das Rauschen des Messsignals deutlich zu, während sich die Stufenhöhe verringerte. Die Sättigung der Stromantwort ist auch im Kalibrationsgraphen zu erkennen, in dem die Stromzunahme gegenüber dem Wert des Reinelektrolyten gegen die Peroxidkonzentration aufgetragen ist (Abb. 5.13). Der lineare Bereich erstreckt sich von 3 - 95 µM und zeichnete sich durch eine sehr gute Korrelation aus (siehe die Einfügung in Abb. 5.13). Durch lineare Regression dieses Bereichs wurde die Empfindlichkeit des Sensors zu 1.02 Amol⁻¹L bestimmt. Aus der Standardabweichung der Messkurve des Reinelektrolyten und der Empfindlichkeit wurde die Nachweisgrenze zu 1.4 µM erhalten (3σ).

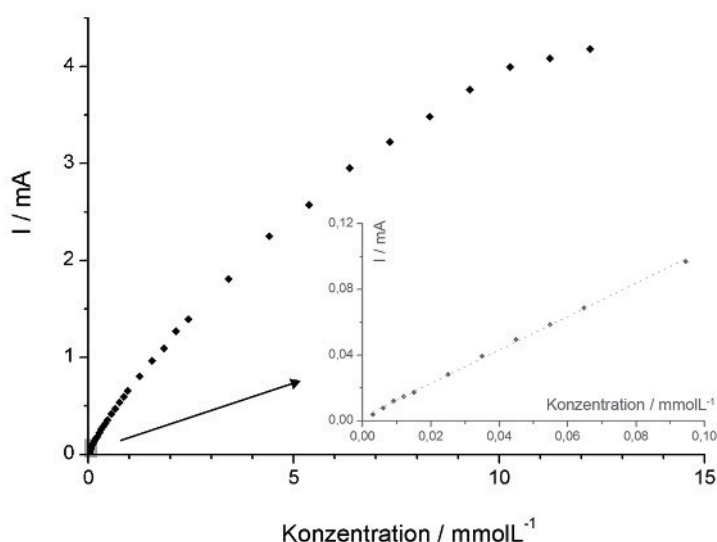


Abbildung 5.13.: Aus den amperometrischen Daten erhaltene Kalibrationskurve, in der die Zunahme des Reduktionsstroms über die Konzentrationserhöhung aufgetragen ist. Die Einfügung zeigt eine Vergrößerung des linearen Bereichs. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 22 (2012), 12784-12791]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Vergleich und Bewertung der Leistungskennzahlen des Sensors

Durch Vergleich mit verwandten Strukturen können einzelne Leistungsparameter auf die besondere Morphologie oder das Katalysatormaterial zurückgeführt werden. Eine Übersicht der untenstehend diskutierten Systeme ist in Tab. 5.1 zu finden.

Der lineare Bereich entspricht dem diffusionskontrollierten Regime, in dem die Erhöhung der Analytkonzentration proportional in die Steigerung des Stofftransports und die elektrochemische Umsetzung am Katalysator eingeht. Notwendig ist hierbei, dass bei der Peroxidreduktion an der Oberfläche des Heterogenkatalysators keine Sättigung auftritt, d.h. dass die Adsorption und Reaktion des zur Elektrode diffundierten Analyten nicht durch dort bereits vorhandene Intermediate

Katalysator	Potential vs. Ag AgCl / V	Nachweisgrenze / μV	Linearer Bereich / μM	Empfindlichkeit / Amol^{-1}L
Rh-Nanoröhren (diese Arbeit)	-0.3	1.4	3 - 95	1.02
Dendrimergeschützte Rh-Nanopartikel [274]	-0.3*	5	8 - 30	0.031
Pd-C-Fasern [276]	-0.2	0.2	0.2 - 20000	0.00415
Rh-Pd-Partikel [277]	-0.17**	k.A.	10 - 460***	0.316
Au-Nanoröhren [92]	0	k.A.	50 - 3500	1.81****

* vs. $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ** H_2O_2 -Reduktionspeak in der CV *** aus dem gezeigten Schaubild ist ersichtlich, dass im angegebenen Bereich eine signifikante Sättigung des Stromsignals stattfindet **** $\text{Amol}^{-1}\text{Lcm}^{-2}$

Tabelle 5.1.: Leistungszahlen verschiedener Katalysatorsysteme in der amperometrischen Peroxid-Detektion.

behindert wird. Ein hoher Maximalwert des linearen Bereichs steht daher für eine schnelle, ungestörte Umsetzung des Analyten auch bei hohen Konzentrationen. Der gegenüber Rh-Nanopartikeln [274] um den Faktor 3 vergrößerte lineare Bereich der Rh-Nanoröhren kann daher durch eine gesteigerte Aktivität der Rh-Nanoröhren erklärt werden. Gegenüber effektiveren Katalysatormaterialien wie Au (obere Grenze des linearen Bereichs: $3500 \mu\text{M}$ [92]) oder Pd (obere Grenze des linearen Bereichs: $20000 \mu\text{M}$ [276]) besteht aber trotz der Verbesserung ein deutlicher Leistungsunterschied. Die bessere Eignung dieser Metalle spiegelt sich auch in positiveren Reduktionspotentialen des Analyten wider (Rh: -0.3 V [274], Pd: -0.2 V [276], Rh-Pd: -0.17 V [277], Au: 0 V [92]). Die Ansprechzeit aller Katalysatorsysteme befand sich in einem ähnlichen Bereich (Rh-Nanoröhren und Rh-Nanopartikel [274]: 8 s, Rh-Pd-Partikel [277]: 5 s, Pd-C-Fasern [276]: 5 s). Verglichen mit dem partikelbasierten Rh-Katalysator fielen die Rh-Nanoröhren zudem durch eine bemerkenswert gesteigerte Empfindlichkeit auf (Rh-Nanopartikel [274]: $0.031 \text{ Amol}^{-1}\text{L}$, Rh-Nanoröhren: $1.02 \text{ Amol}^{-1}\text{L}$). Diese Beobachtung steht in Einklang mit den für andere Nanoröhren gefundenen Resultaten [92, 221] und kann durch die effektive Exposition einer großen Katalysatoroberfläche im Fall der 1D-Nanostrukturen erklärt werden. Im Gegensatz zu Partikelsystemen weisen die Rh-Nanoröhren eine hochgradig anisotrope und hierarchisch poröse Struktur auf (Makroporen in den Röhrenmitten, Mikro- bzw. Mesoporen in den Röhrenwänden). Daher werden auch bei hohen Beladungen Diffusionspfade für die Reaktanden bewahrt. Dies erlaubt einen effektiven Zugang zur Katalysatoroberfläche, während vor allem die tieferen Lagen dicht gepackter Filme aus sphärischen Partikeln schlecht zugänglich sind. Ein weiterer Faktor, der wahrscheinlich zur hohen Empfindlichkeit beiträgt, ist das Vorliegen einer ungeschützten Metalloberfläche. Nanopartikel müssen durch Aufbringung von Schutzreagenzien gegen Aggregation stabilisiert werden [274], was allerdings den Stofftransport zur Katalysatoroberfläche erschwert und zudem zur Verschlechterung der intrinsischen Aktivität führen kann [278]. Hingegen sind die durch stromlose Abscheidung erhaltenen Rh-Nanomaterialien trotz ihrer feinpartikulären Struktur ungeschützt.

Zwischenfazit

In der Summe dieser Resultate beweist die entwickelte stromlose Rh-Abscheidung ein hohes Maß an Flexibilität und erlaubt die Herstellung unterschiedlicher, strukturell interessanter Nanomaterialien. Sowohl auf unaktiviertem Kohlenstoff als auch auf PC- und PET-Templaten konnten Rh-Nanostrukturen abgeschieden werden. Schließlich wurde unter Weglassung eines Substrats Rh-Schwarz erhalten, und durch Variation des Liganden konnte der Reaktionspfad der heterogenen, nicht katalysierten Nukleation begünstigt werden. Entsprechend des Einsatzes des nicht zu chemischen Kontaminationen neigenden Reduktionsmittels Hydrazin bestanden die abgeschiedenen Materialien aus reinem Rh. Bezüglich ihrer Feinstruktur wiesen die erhaltenen Materialien eine Reihe hochgradig attraktiver Eigenschaften auf. Die geringe Partikelgröße und die relativ enge Größenverteilung kann problemlos mit modernen kolloidalen Rh-Nanopartikelsynthesen konkurrieren [279]. Vor allem im Fall homogener, nanoskaliger Rh-Filme wird die Oberfläche dieses teuren Metalls effektiv exponiert, was bedeutsam für katalytische Anwendungen ist. Überdies ist es unüblich, dass mit der stromlosen Metallabscheidung ohne Einsatz weicher Template [35, 36] meso- oder mikroporöse Metallfilme erhalten werden. Auch diese Eigenschaft trägt zu einer verbesserten Oberflächennutzung bei. Zudem können Metallstrukturen, deren Porengröße sich im molekularen Bereich bewegt, auch in hochspezifischen Anwendungsfeldern - z.B. als Molekularsiebe [12] - eingesetzt werden.

Die Rh-Nanoröhren stellen aufgrund ihrer einzigartigen Struktur außerordentlich vielversprechende Heterogenkatalysatoren dar. In der amperometrischen Peroxid-Sensorik wurde ein Verhalten gefunden, das sich zwischen Rh-

Nanopartikeln und ungeträgerten 1D-Systemen bewegt. Während mit anderen Materialien bessere Linearitäten und positivere Reduktionspotentiale erreicht werden konnten, wiesen die Rh-Nanoröhren gegenüber geschützten Partikeln desselben Materials [274] einen erhöhten linearen Bereich (Faktor 3), eine geringere Nachweisgrenze (Faktor 3) und vor allem eine deutlich gesteigerte Empfindlichkeit (Faktor 33) auf.

5.3 Gruppe-10-Metalle: Nickel

Obwohl den Edelmetallen eine herausgehobene Rolle in der Heterogenkatalyse zukommt, darf der Beitrag von Nichtedelmetallen keinesfalls unterschätzt werden - man denke z.B. an das mit Fe-Katalysatoren durchgeführte, industriell hochrelevante Haber-Bosch-Verfahren [280] oder den vielseitigen Einsatz von elementarem Ni in Hydrierreaktionen [281]. Neuerdings steigt das Interesse für die Verwendung von Nichtedelmetallen als Substitutionsmaterialien, um angesichts der hohen Preise z.B. der Platingruppenmetalle sowie protektionistischer Tendenzen auf den Ressourcenmärkten über alternative, kostengünstige und leicht zugängliche Katalysatortechnologien verfügen zu können. Gerade als zukünftige Basisinnovationen angesehene Technologien aus dem Bereich der Energiespeicherung und -konversion sind hierfür bedeutsame Anwendungsfelder [220, 282, 283]. Deren für die Umstellung der Energiewirtschaft auf nichtfossile Quellen erforderlicher, breiter Einsatz setzt Lösungen voraus, die nicht durch die begrenzten Vorkommen seltener Elemente limitiert oder zu sehr verteuert werden.

Aufgrund der hohen Aktivität des Ni in der Oxidation kleiner organischer Moleküle in basischer Umgebung [284] (z.B. Methanol [285, 286], Ethanol [286–289], Glycerin [288], Glucose [290]) wird diesbezüglich intensiv an der Implementierung von Ni-Katalysatoren in Direktalkoholbrennstoffzellen geforscht, die dort Pd oder Pt (zumindest partiell) ersetzen können [104, 216, 220, 285, 291]. Obwohl die Materialersparnis feinverteilter Metallsysteme im Fall des preiswerten Ni nur eine untergeordnete Rolle spielt, sind nanostrukturierte Ni-Katalysatoren aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und gegenüber dem massiven Material verbesserter Eigenschaften vielversprechend [286, 287, 289, 290].

Für die Herstellung ungeträgerter Nichtedelmetall-Katalysatoren ist die stromlose Abscheidung aufgrund ihrer einfachen Instrumentierung, Substratflexibilität, Skalierbarkeit und der hohen Qualität der erhaltenen Metallfilme eine besonders attraktive Route. Allerdings liegen kaum Arbeiten zur stromlosen Synthese von Ni-Katalysatoren vor [186, 194]. Auch wurden nur wenige Berichte zur stromlosen Herstellung von Ni-Nanoröhren vorgestellt, die zudem alle phosphor- oder borhaltige Reduktionsmittel nutzen (Ni-P-Nanoröhren [115, 153], Ni-B-Nanoröhren [292]). Für viele Anwendungsfelder in der Oberflächenveredlung ist die Einbringung von Heteroatomen durch das Reduktionsmittel günstig, da sie zu verbesserten mechanischen Eigenschaften und einer gesteigerten Korrosionsbeständigkeit bei Normaltemperaturen führen können [293]. Dagegen ist für katalytische Anwendungen die Verfügbarkeit reinmetallischer Ni-Nanostrukturen bedeutsam, da beispielsweise Bor-Verunreinigungen die Aktivität in Hydrierreaktionen verringern können [186]. Zudem zeigen diese Beimengungen nachteilige Effekte auf die Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit [293] und verringern die Magnetisierbarkeit der erhaltenen Materialien [192].

Nach Kenntnis des Autors wurden mit der stromlosen Metallisierung poröser Template noch keine nanoskopischen 1D-Hohlstrukturen aus reinem Ni erhalten. Ebenfalls wurden nach Wissen des Autors Ni- und Ni-B-Nanoröhren trotz der oftmals ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften dieser Strukturklasse [221] noch nicht in der Alkoholorxidation eingesetzt. Im Folgenden wird daher die Entwicklung eines stromlosen Abscheidungsbad vorgeschlagen, das für die Herstellung hochaspektiger Nanoröhren aus reinem Ni geeignet ist. Schließlich wurden die stromlos abgeschiedenen, reinmetallischen Ni-Nanoröhren in der Elektrooxidation von Ethanol in alkalischer Lösung eingesetzt. Diese Reaktion ist interessant, da Ethanol als ungiftiger und leicht herstellbarer Treibstoff für Flüssigbrennstoffzellen im Gespräch ist [219, 291] und die selektive Oxidation durch Ni zu Acetat [284] unerwünschte Carbonatbildung ausschließt, die zur Vergiftung des Katalysators und zur Degradation der Membran führen kann [220].

Zur Untersuchung des Effekts nichtmetallischer Beimengungen wurden Ni-B-Nanoröhren entsprechend eines bekannten, DMAB-basierten Abscheidungsbad [191] hergestellt. Außerdem wurden die beiden nanostrukturierten 1D-Katalysatoren einem makroskopischen Ni-Referenzkatalysator gegenübergestellt. Die in diesem Kapitel gezeigten Resultate basieren auf einer Publikation des Autors [294].

5.3.1 Entwicklung eines Abscheidungsbad zur Herstellung von Ni-Nanoröhren

Entwicklung des Abscheidungsbad

Verglichen mit der Abscheidung von Edelmetallen wie Au oder Pt benötigen stromlose Ni-Abscheidungen aufgrund der mäßig starken Triebkraft zum elementaren Metall ($E^0(\text{Ni(II)}/\text{Ni}) = 0.257 \text{ V}$ [248]) relativ drastische Reaktionsbedingungen. Während die stromlose Abscheidung von Au bei Raumtemperatur mit Formaldehyd gelingt [22, 23], wird für Ni das stärkere Reduktionsmittel Hydrazin benötigt, dessen Reaktivität durch Einsatz hoher pH-Werte und Abscheidungstemperaturen (80 - 90 °C [293]) zusätzlich gesteigert werden muss. Die meisten Synthesen verwenden daher aminstabilisierte

Borane oder Hypophosphit als Reduktionsmittel, mit denen stromlose Ni-Abscheidungen bei moderateren Temperaturen bis hin zur Raumtemperatur durchgeführt werden können [153, 191]. Als Ni-Quellen kommen einfache Salze wie NiCl_2 oder NiSO_4 zum Einsatz [115, 191, 193].

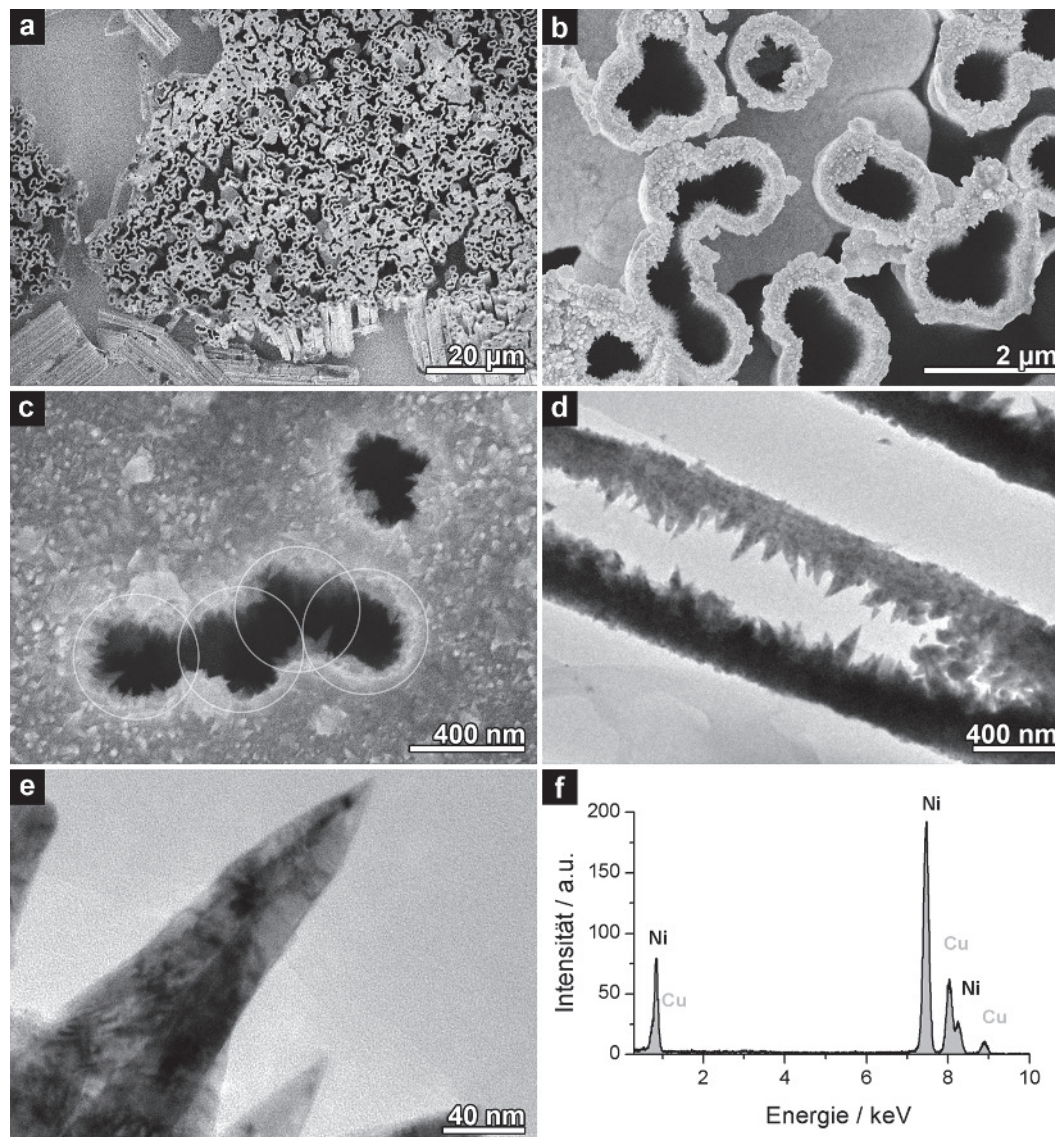


Abbildung 5.14.: Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Ni-Nanoröhren. **(a)** REM-Aufnahme eines freistehenden Röhrenfelds. **(b)** Vergrößerte REM-Aufnahme der senkrecht zu den Röhrenlängsachsen orientierten, blattartigen Auswüchse, die die Röhren in (a) verbinden. **(c)** REM-Aufnahme der Öffnungen etwa 400 nm durchmessender Röhren. Vier perkolierende Poren sind mit Kreisen gekennzeichnet. **(d)** TEM-Aufnahme eines Röhrenquerschnitts. **(e)** Höher aufgelöste TEM-Aufnahme eines der stachelartigen Auswüchse auf dem Ni-Film. **(f)** EDX-Spektrum templateingebetteter Ni-Nanoröhren. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Für die Abscheidung von reinem Ni werden hydrazinbasierte Bäder verwendet [192, 293, 295, 296]. Dem basischen Reaktionsmedium müssen aufgrund der geringen Löslichkeit des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ relativ starke Komplexbildner zugesetzt werden, um Niederschlagsbildung zu verhindern. Häufig wird dazu der privilegierte Ligand EDTA angewandt [295, 296], der allerdings als alleiniger Komplexbildner zu Bädern mit unzuverlässigem Abscheidungsverhalten führt [296]. Zur Reaktionsbeschleunigung wurden EDTA-Bäder daher zusätzlich mit Milchsäure angereichert [295, 296]. Dennoch zeigten die erhaltenen Filme deutliche Unregelmäßigkeiten in der Dicke und Geschlossenheit [295, 296]. Diese Eigenschaften erschweren die Synthese komplex strukturierter Ni-Nanomaterialien.

Als bei der Ni-Nanoröhrensynthese mit hydrazinbasierten Bädern, die EDTA als Liganden enthielten, vergleichbare Probleme auftraten, wurde ein neues Ni-Abscheidungsbad entwickelt. Dieses nutzt statt dem vergleichsweise starken

Liganden EDTA in Kombination mit einem reaktionsbeschleunigenden Agens einen chemisch verwandten, aber schwächeren Liganden zur Ni(II)-Komplexation. Gewählt wurde Iminodiessigsäure (IDA), die wie EDTA zur Klasse der Polyaminocarbonsäuren gehört. Diese polydentaten Liganden bilden mit Metallkationen Chelatkomplexe, deren Komplexbildungskonstanten gewöhnlich mit der Zahl der Bindungsstellen ansteigen. Verglichen mit EDTA verfügt das tridentate IDA nur über die Hälfte der Ligandenfunktionalitäten (EDTA: 2 Aminogruppen, 4 Carbonsäuregruppen; IDA: 1 Aminogruppe, 2 Carbonsäuregruppen). Aufgrund der schwächeren Komplexation und der schlechteren sterischen Abschirmung sollte die Reduktion des Metallkations in Gegenwart von IDA leichter durchführbar sein als in Gegenwart von EDTA. Entsprechend dieser Erwartung fand in der finalen Reaktionslösung (0.05 M NiSO₄, 0.10 M IDA, 0.25 M NaOH, 1.0 M N₂H₄) eine zuverlässige Ni-Abscheidung bei erhöhten Temperaturen ab etwa 65 °C statt.

Herstellung und Charakterisierung der Ni-Nanoröhren

Um unter diesen recht aggressiven Reaktionsbedingungen in typischen Reaktionszeiten von etwa 45 min Nanoröhren erhalten zu können (man beachte den Angriff von niedermolekularen, polaren Molekülen und basischer Umgebung auf Polycarbonat [252]), wurden widerstandsfähige, aufgrund der nur moderaten Aktivität der Ag-Keime in der Hydrazin-oxidation [179] dreifach aktivierte PET-Template eingesetzt. Da Dichlormethan zur Lösung von PET ungeeignet ist, kam hierfür heißes o-Chlorphenol zum Einsatz [237]. Interessanterweise ergaben weit aufgeätzte Template mit Porendurchmessern von etwa 1.4 µm nach Templatenfernung freistehende Röhrenanordnungen (Abb. 5.14 a), die durch die für PET typischen [169], senkrecht zur Porenlangsachse verlaufenden blattförmigen Hohlräume verbunden waren (Abb. 5.14 b). Auch kleinere Röhren mit etwa 400 nm Durchmesser konnten erhalten werden (Abb. 5.14 c). Die abgeschiedenen Metallfilme waren aufgeraut und zeigten dornenartige Auswüchse, die bevorzugt senkrecht zur Templatoberfläche orientiert waren (Abb. 5.14 d,e). EDX-Messungen bestätigten die erwartete Zusammensetzung der Nanostrukturen (Abb. 5.14 f).

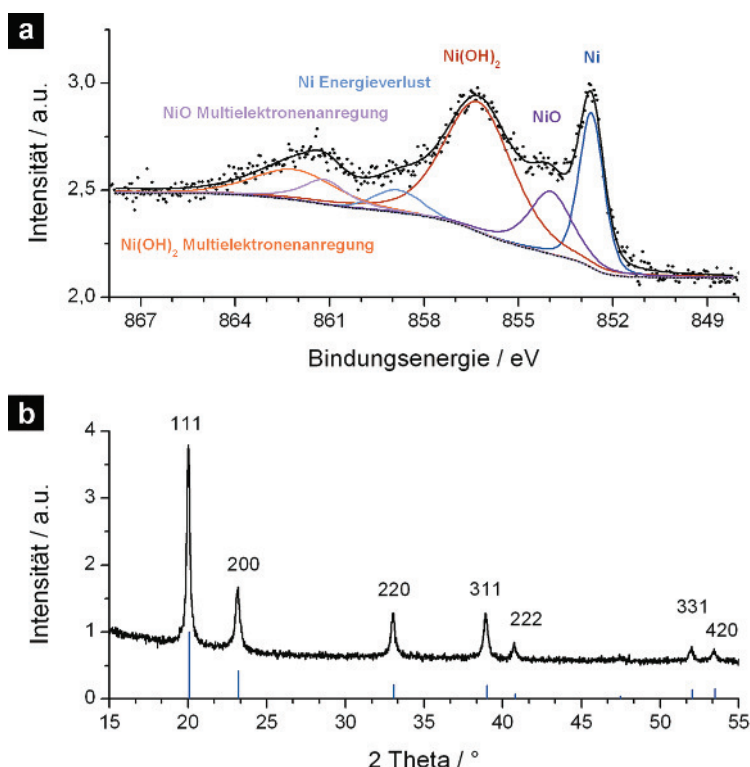


Abbildung 5.15.: (a) XP-Detailspektrum der Ni 2p $\frac{3}{2}$ Emissionslinie. (b) Indiziertes Diffraktogramm der Ni-Nanoröhren. Die blauen Linien zeigen das Referenz-Beugungsmuster (elementares, kubisch flächenzentriertes Ni). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der erhaltenen Nanostrukturen genauer zu untersuchen, wurden XPS-Messungen vorgenommen (Abb. 5.15 a). Das Detailspektrum der Ni 2p $\frac{3}{2}$ Emissionslinie wurde mit sechs Signalen angepasst, die drei unterschiedlichen Ni-Spezies zugeordnet wurden. In der Reihenfolge aufsteigender Bindungsenergien sind dies metallisches Ni (852.7 eV), NiO (854.0 eV), und Ni(OH)₂ (856.3 eV). Jeder dieser Spezies wurde ein

korrespondierendes Signal zugeordnet (Ni: Energieverlust, 858.8 eV; NiO: Multielektronenanregung, 861.2 eV; Ni(OH)₂: Multielektronenanregung, 862.1 eV). Alle experimentell ermittelten Werte stimmen sehr gut mit der Literatur überein (siehe Tab. 5.2). Die Tatsache, dass elementares Ni gefunden wurde, zeigt, dass die Dicke der oxidierten Schicht nur gering ist oder diese die Ni-Strukturen nur unvollständig bedeckt. Auf der Oberfläche der Nanostrukturen konnte auch Ag nachgewiesen werden, das aus dem Aktivierungsprozess stammt und durch das unedlere Ni nicht ausgetauscht werden konnte (vgl. Kapitel 4.1.2).

Zugeordnete Spezies	Bindungsenergie (experimentell) / eV	Bindungsenergie (Literatur) / eV
Ni	852.7	852.7 [297] 852.9 [298]
Ni (Energieverlust)	858.8	858.8 [298]
NiO	854.0	854.1 [297] 854.5 [298]
NiO (Multi-elektronenanregung)	861.2	861.7 [298]
Ni(OH) ₂	856.3	855.9 [297] 856.6 [298]
Ni(OH) ₂ (Multi-elektronenanregung)	862.1	862.4 [298]

Tabelle 5.2.: Zusammenfassung der XPS-Speziation der Ni-Nanoröhren.

Zur Untersuchung der Kristallinität der erhaltenen Ni-Strukturen wurden templatbefreite Röhren pulverdiffraktometrisch vermessen (Abb. 5.15 b). Alle Reflexe konnten elementarem, kubisch flächenzentriertem Ni zugeordnet werden, die geringe Halbwertsbreite weist auf eine gute Kristallinität hin. Die Abwesenheit von Signalen oxidischer Spezies, wie sie photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen wurden, liegt vermutlich im großen Überschuss des metallischen Ni begründet, wie er im Fall der vermessenen, vergleichsweise dickwandigen Röhrenstrukturen (siehe Abb. 5.14 a) bei lediglich oberflächlicher Oxidation zu erwarten ist. Denkbar wäre ebenfalls das Vorhandensein amorpher Ni-Oxide. Jedoch lassen die deutlich reduzierenden Reaktionsbedingungen und die Gegenwart eines relativ starken Liganden die Abscheidung größerer Mengen oxidischen Materials während der Synthese sehr unwahrscheinlich erscheinen. Ebenfalls wurde während der Reaktion keine Niederschlagsbildung beobachtet, die auf die Fällung hydroxidischer Ni-Spezies hindeuten könnte.

5.3.2 Herstellung von Ni-B-Nanoröhren

Als Vergleichsprobe wurden borhaltige Ni-Nanoröhren unter Verwendung des Reduktionsmittels DMAB hergestellt [191]. In Bestätigung der gegenüber der Hydrazinvariante gesteigerten Reaktivität des metastabilen Redoxpaars Ni(II)-DMAB wurden mit dem Bad der Gesamtzusammensetzung 0.1 M NiSO₄, 0.1 M Citrat und 0.1 M DMAB bereits bei Raumtemperatur Metallfilme erhalten. Aufgrund der schonenden Abscheidungsbedingungen konnten für die Nanoröhrensynthese PC-Template eingesetzt werden. Abb. 5.16 zeigt repräsentative elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Nanostrukturen, die bei ausreichender Wandstärke den Templatauflösungsprozess nahezu unbeschadet überstanden (Abb. 5.16 a). Die abgeschiedenen Ni-B-Filme wiesen im Gegensatz zu denen der reinmetallischen Ni-Synthese (Abb. 5.14) keine scharfkantigen Auswüchse auf, sondern waren relativ eben (Abb. 5.16 b,c). Die homogene Struktur des Metallfilms begünstigte die Ausbildung dünnwandiger und schmaler Nanoröhren. So konnten wohldefinierte Ni-B-Nanoröhren von 200 nm Durchmesser hergestellt werden (Abb. 5.16 d). TEM-Aufnahmen dünnwandiger Nanoröhren erlaubten zudem Einsicht in die Struktur der erhaltenen Filme, die aus in etwa hemisphärischen, ähnlich großen Partikeln von wenigen 10 nm Durchmesser zusammengesetzt waren (Abb. 5.16 e). Mit EDX wurden neben Ni als dominierendem Element auch Spuren von Ag gefunden, die den aus der Aktivierung stammenden und in den Nanoröhren verbleibenden Ag-Keimen zugeordnet wurden (Abb. 5.16 f). Aufgrund seiner niedrigen Ordnungszahl konnte mittels EDX kein Bor nachgewiesen werden.

XPS-Messungen an den Ni-B-Nanoröhren ergaben ein Ni 2p $\frac{3}{2}$ Detailspektrum, das mit zwei Spezies und vier Signalen reproduziert werden konnte (Abb. 5.17 a). Neben metallischem Ni (852.8 eV) und dem dazugehörigen Energieverlustsignal (859.1 eV) waren dies Ni(OH)₂ (856.4 eV) und der korrespondierende Mehrelektronenanregungsprozess (862.2 eV). Im Gegensatz zu den Ni-Nanoröhren wurde kein signifikanter Beitrag von NiO gefunden. Überraschenderweise sind die Bindungsenergien vergleichbar mit denen der reinmetallischen Ni-Nanoröhren (vgl. Tab. 5.2). Der vernachlässigbare Effekt von Bor-Beimengungen auf die Bindungsenergien des Ni wird durch Studien an Ni-B-Legierungen bestätigt

[299, 300]. An der Oberfläche der Nanostrukturen konnte mit XPS Bor nachgewiesen werden (Abb. 5.17 b). Das B 1s Detailspektrum wurde mit zwei Spezies erklärt. Das Signal bei 188.2 eV befindet sich im für Boride typischen Bindungsenergiebereich [301]. Die Spezies der gegenüber elementarem Bor erhöhten Bindungsenergie von 192.1 eV wurde oxidiertem Bor zugeordnet, das vermutlich in der Form von B_2O_3 oder Ni-Boraten vorliegt [299–301].

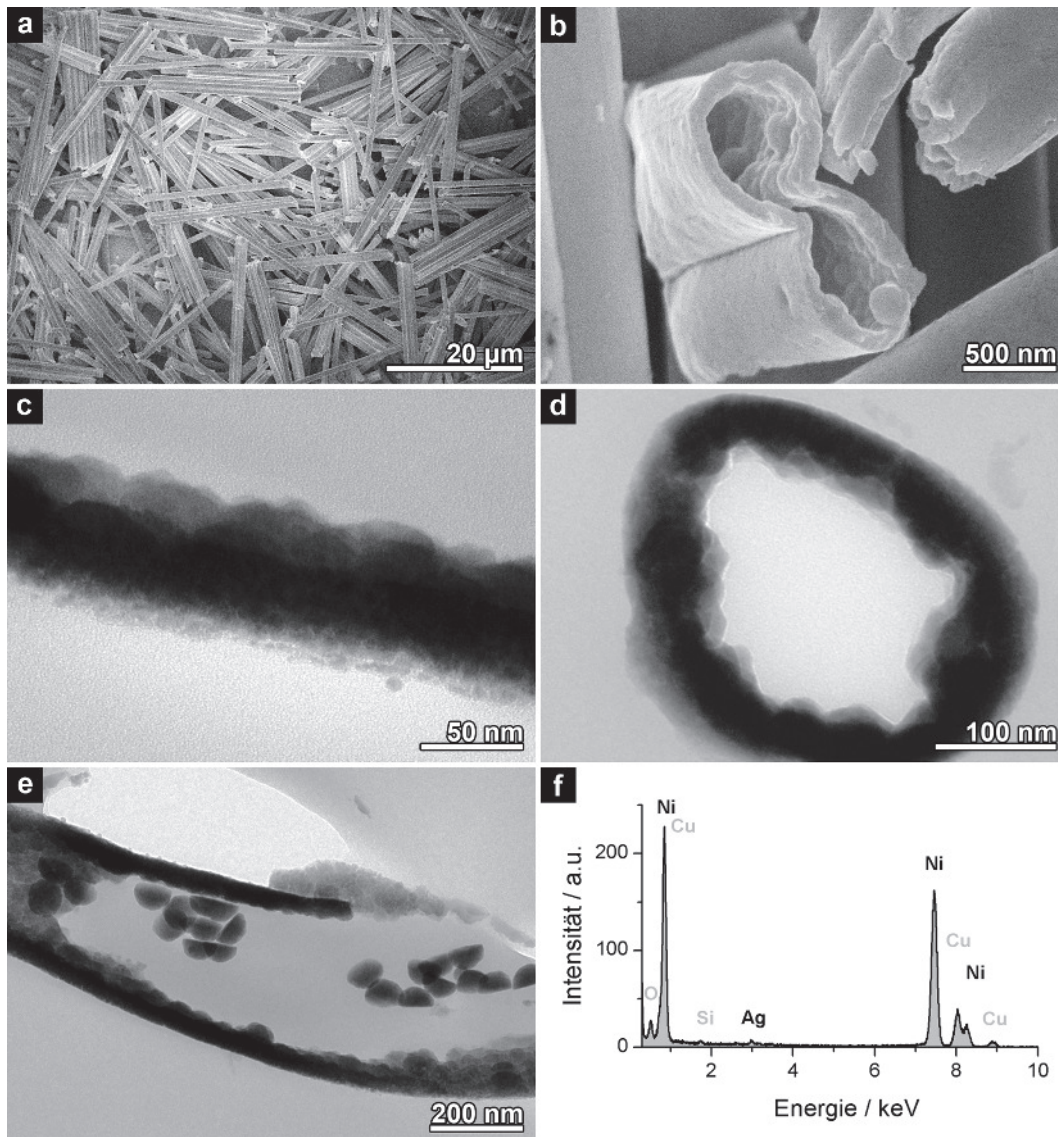


Abbildung 5.16.: Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Ni-B-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme templatbefreiter Nanoröhren. (b) Höher aufgelöste REM-Aufnahme von Röhrenöffnungen. (c) TEM-Aufnahme eines Ni-B-Films. Man beachte die gleichmäßige, dichte Nukleation und die gute Homogenität der Filmstärke. (d) TEM-Aufnahme einer etwa 200 nm durchmessenden Ni-B-Nanoröhre. (e) TEM-Aufnahme einer Nanoröhre, deren Wandung durch den Mikrotomtschnitt teilweise in einzelne Partikel auseinandergebrochen ist. (f) EDX-Spektrum templateingebetteter Ni-Nanoröhren. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Die pulverdiffraktometrische Charakterisierung der Ni-B-Nanoröhren ergab sehr breite Reflexe, die auf einen im Vergleich zu den reinmetallischen Ni-Strukturen geringeren Kristallinitätsgrad des abgeschiedenen Materials hindeuten (Abb. 5.18). Zudem konnte das Diffraktogramm nicht allein mit elementarem Ni erklärt werden, wie an der Schulter des ersten Signals bei etwa 20° in Richtung geringerer Winkel und der Lage des zweiten Signals bei etwa 35° zu erkennen ist. Obwohl eine exakte Phasenbestimmung aufgrund der ausgeprägten Verbreiterung unmöglich ist, können in Einklang mit den XPS-Daten Boride z.B. der Zusammensetzung Ni_2B oder Ni_3B vermutet werden. Das Auftreten eines semi-amorphen, boridhaltigen Materials ist typisch für stromlose, DMAB-basierte Ni-B-Abscheidungen [191].

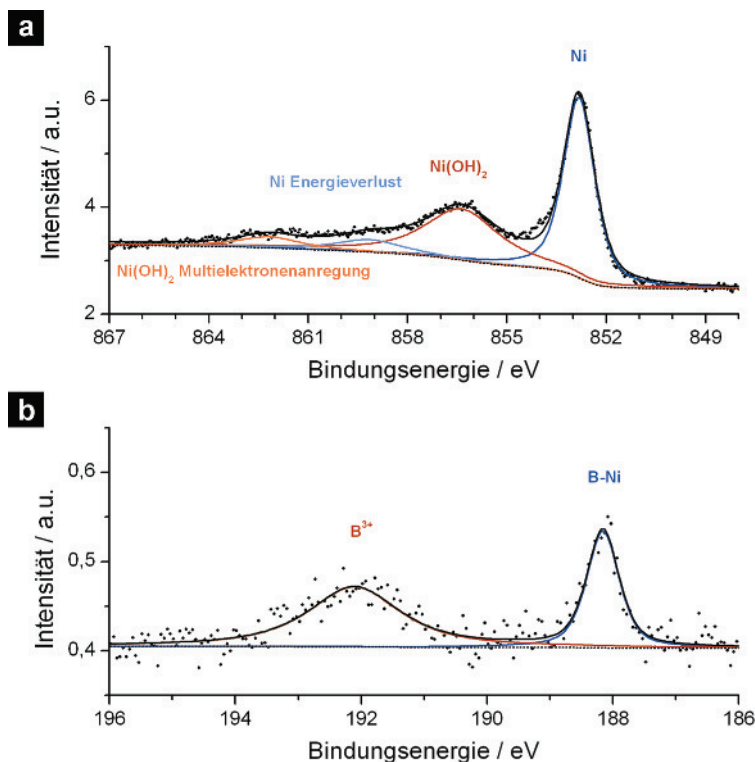


Abbildung 5.17.: XP-Detailspektren **(a)** der Ni 2p $\frac{3}{2}$ Emissionslinie und **(b)** der B 1s Emissionslinie. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

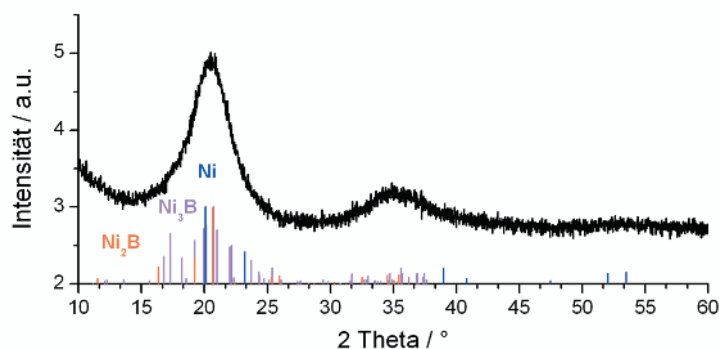
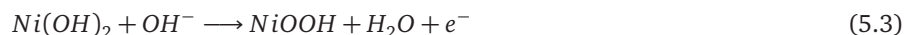


Abbildung 5.18.: Diffraktogramm der Ni-B-Nanoröhren. Die farbigen Linien zeigen Referenz-Beugungsmuster von Ni und Ni-Boriden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

5.3.3 Anwendung der Ni- und Ni-B-Nanoröhren in der Ethanoloxidation

Für die in diesem Kapitel aufgeführten Experimente wurden Ni-Nanoröhren (Abb. 5.14 a), Ni-B-Nanoröhren (Abb. 5.16 a) sowie ein Ni-Draht als makroskopischer Referenzkatalysator eingesetzt. Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurde ein Potentialfenster von 0 - 0.7 V genutzt, dabei beziehen sich wie im Folgenden alle Potentiale gegen eine Ag|AgCl-Referenzelektrode. In diesem Potentialbereich trug die GC-Elektrode, auf der die Ni-Nanoröhren aufgebracht wurden, nicht nennenswert zu den gemessenen Strömen bei und konnte daher vernachlässigt werden. Weiterhin wurde durch die Anwendung des moderaten oberen Umkehrpotentials der umfangreichen Oxidation des Ni entgegengewirkt [302].

Vor den Katalysetests wurde das elektrochemische Verhalten der drei Systeme im Elektrolyten ohne elektroaktive Spezies (0.1 M NaOH) mit der cyclischen Voltammetrie untersucht (Abb. 5.19). Alle drei Ni-Proben zeigten im anodischen Teilzyklus ein Oxidationssignal bei etwa 0.5 V. Korrespondierende Reduktionssignale traten im kathodischen Teilzyklus bei einem Potential von etwa 0.4 V auf. Dieses Redoxpaar ist charakteristisch für Ni-Oberflächen in basischer Umgebung [284, 303, 304] und wird zumeist der Umwandlung oberflächlichen Ni(II)-Hydroxids in ein Ni(III)-Oxyhydroxid gemäß Gl. 5.3 zugesprochen:



Im Fall der beiden Ni-Nanostrukturen lag die Potentialdifferenz der Maxima der Reduktions- und Oxidationssignale nahe bei dem für einen reversiblen Einelektronenprozess erwarteten Wert von 59 mV (Ni-B-Nanoröhren: 62 mV, Ni-Nanoröhren: 66 mV). Die im Fall des Ni-Drahts deutlich auf 125 mV erhöhte Potentialdifferenz spricht für eine stärkere Hemmung der elektrochemischen Reaktion auf diesem Material. Bei der Annäherung an 0.7 V wurden oxidative Ströme gefunden, die auf Sauerstoffentwicklung zurückgeführt werden können [304]. Diese Reaktion scheint auf den Nanostrukturen stärker ausgeprägt zu sein. Zusätzlich wurden bei beiden Nanoröhren-Typen Oxidationsströme im Bereich von 0.6 V gefunden, die für den Ni-Referenzkatalysator nicht im selben Umfang beobachtet wurden. Neben der Sauerstoffentwicklung kann in diesem Potentialbereich auch die Bildung einer zweiten Modifikation des Ni(III)-Oxyhydroxids aus einem zweiten Vorläuferhydroxid erfolgen [297]. Dass eine solche Reaktion stattfindet, wird durch eine Schulter im Reduktionssignal der Ni-B-Nanoröhren gestützt, die auf die Anwesenheit unterschiedlich leicht reduzierbarer Spezies schließen lässt.

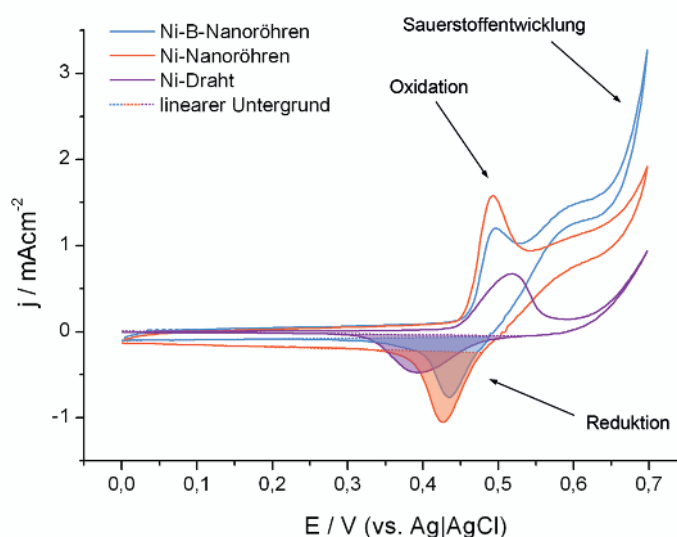
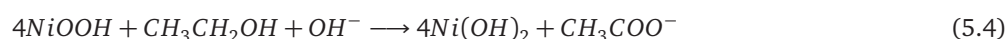
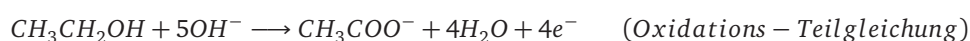
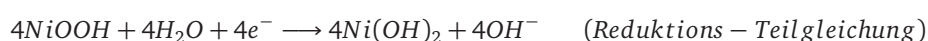


Abbildung 5.19.: Cyclovoltammogramme der drei Ni-Katalysatoren im Grundelektrolyten (0.1 M NaOH), aufgenommen bei einer Scanrate von 50 mV s^{-1} . Die schraffierten Bereiche entsprechen den für die Normierung genutzten Integralen der Oberflächenoxidreduktion. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Für den Vergleich der Leistungsfähigkeit der drei Ni-Katalysatoren ist eine Normierung der Ströme erforderlich. Im Vergleich mit anderen Metallen wie z.B. Pt, dessen elektrochemisch aktive Oberfläche zuverlässig etwa durch die Adsorption und Desorption von Wasserstoff-Monolagen ermittelt werden kann [305], ist ein analoges Verfahren zur Oberflächenenermittlung an Ni-Elektroden aus mehreren Gründen schwierig durchzuführen. Erstens überlappt die Potentialregion der Wasserstoffoxidation mit der der Bildung oxidischer Oberflächenspezies [302]. Da Ni Wasserstoff unter Hydridbildung absorbieren kann, hängt zudem die Menge des aufgenommenen und oxidierten Wasserstoffs stark von den Zyklierbedingungen ab und eignet sich daher nur bedingt zur Oberflächenbestimmung [302]. Zweitens können auch im Bereich der Ni-Oxidation mehrere Prozesse wie z.B. die Sauerstoffentwicklung und Bildung verschiedener Oxyhydroxide simultan stattfinden [302, 304], wie dies auch im Fall der beiden Ni-Nanoröhren beobachtet wurde (Abb. 5.19). Aufgrund

der teilweise schwierigen Interpretation des anodischen Teilzyklus' wurde für die Normierung der Voltammogramme das NiOOH-Reduktionssignal verwendet. Dabei wurde ein linearer Untergrund angenommen, der durch Anpassung des kathodischen Teilzyklus bei geringen Potentialen erhalten wurde. Dieses Vorgehen entspricht näherungsweise einer Normierung auf die elektrochemisch aktive Oberfläche, da die zugrunde liegende Redoxreaktion (Gl. 5.3) ein schneller und reversibler Prozess ist, der eine Schicht in der Größenordnung einer Monolage erfasst [284]. Aus Gründen der Anschaulichkeit wurden die dargestellten Ströme über die in der Oxidreduktion geflossenen Ladungen auf die geometrische Oberfläche des Ni-Drahts bezogen. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass die reale Oberfläche des Drahts aufgrund der Rauheit einen größeren als den geometrischen Wert annimmt und dass das Oxidationsverhalten der Nanoröhren nicht mit dem des Drahts übereinstimmen muss.

Da das oberflächlich gebildete NiOOH gemäß Gl. 5.4 die aktive Spezies in der Oxidation organischer Moleküle darstellt (siehe dazu die Pionierarbeit von Fleischmann et al. [284]), entspricht die vorgenommene Standardisierung einer Normierung auf die Zahl der katalytisch aktiven Zentren und erlaubt somit den direkten Vergleich der Leistungsfähigkeit der drei Katalysatorsysteme. Im Fall von primären Alkoholen wird in dieser Reaktion - vermutlich über Intermediate und Aldehyde als reaktive Zwischenprodukte [306] - in der Summe in einem Vierelektronenprozess aus dem Alkohol die entsprechende Carbonsäure generiert [284].



Ergebnisse der Ethanol-Elektrooxidation

Um die nach Gl. 5.4 erfolgende Ethanoloxidation an den drei Katalysatorsystemen zu untersuchen, wurden Cyclovoltammogramme in alkalischen Elektrolyten variabler Ethanolkonzentration aufgenommen (Abb. 5.20). Um die Vergleichbarkeit der Katalysatoren sicherzustellen, wurden die Ströme wie oben beschrieben normiert. Im Fall der beiden Nanoröhren-Katalysatoren (Abb. 5.20 a,b) wurde dabei gegenüber dem ethanolfreien Elektrolyten ein deutlich gesteigerter Oxidationsstrom gefunden, während der Stromanstieg des Ni-Drahts deutlich geringer ausfällt (Abb. 5.20 c). Offensichtlich verursacht die Ethanoloxidation die zusätzlichen anodischen Ströme. Vor allem bei hohen Ethanolkonzentrationen tritt bei den Nanoröhren-Katalysatoren ein Maximum des Oxidationsstroms bei einem Potential von etwa 0.60 - 0.63 V auf. Höhere Alkoholkonzentrationen verursachen dabei eine leichte Verschiebung des Maximums hin zu höheren Potentialen. Aufgrund des gewählten Potentialfensters ist der Beitrag der Sauerstoffentwicklung zu den oxidativen Strömen gering.

Um die zusätzlichen, auf die Alkoholorxidation zurückgeführten Ströme zu quantisieren, wurden die Cyclovoltammogramme, die in ethanolfreiem Elektrolyten erhalten wurden, von denen in ethanolhaltigem Medium subtrahiert. Die entsprechenden untergrundkorrigierten Ströme der drei Katalysatorsysteme wurden für drei ausgewählte Potentiale (0.5, 0.6 und 0.7 V) in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration aufgetragen (Abb. 5.21). Zur Beurteilung der Linearität der Stromantwort wurden die Stromzunahmen zwischen dem Ursprung der geringsten Ethanolkonzentration (0.05 M) linear extrapoliert. Da der lineare Bereich dem diffusionskontrollierten Reaktionsregime zugeordnet werden kann, gibt dessen Umfang Aufschluss über die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren. Da in Direktalkoholbrennstoffzellen im praktischen Betrieb meist hohe Brennstoffkonzentrationen zum Einsatz kommen [307], ist eine effektive Umsetzung auch hoher Ethanolkonzentrationen in diesem Anwendungsbereich von großer Bedeutung.

Insgesamt zeigten die Ni-B-Nanoröhren bei allen drei Potentialen den stärksten Stromanstieg (Abb. 5.21 a). Obwohl die Ethanoloxidation bei diesem Katalysatorsystem bereits bei 0.5 V einsetzte, war bei den höheren Potentialen eine deutliche Beschleunigung festzustellen. Diese Beobachtung lässt sich durch eine effektive Reoxidation (Gl. 5.3) der durch Ethanol und dessen Intermediate reduzierten Katalysatoroberfläche (Gl. 5.4) bei höheren Überspannungen erklären. Die beste lineare Übereinstimmung zwischen Ethanolkonzentration und Stromantwort wurde bei einem Potential von 0.6 V gefunden, der lineare Bereich erstreckte sich hierbei bis zu einer Konzentration von 0.2 M. Die reinmetallischen Ni-Nanoröhren zeigten ein ähnliches Verhalten, wiesen aber geringere Stromzunahmen auf (Abb. 5.21 b). Bei 0.5 V erstreckte sich der lineare Bereich dieses Katalysatorsystems bis zu einer Ethanolkonzentration von 0.5 M. Verglichen mit den beiden Nanoröhren-Katalysatoren war die Stromzunahme des Referenzkatalysators deutlich reduziert. Bei einem Potential von 0.5 V sprach das Stromsignal nicht signifikant auf die Gegenwart von Ethanol an, und bei den höheren Potentialen fand die Sättigung der Stromzunahme bereits bei einer Ethanolkonzentration von 0.1 M statt (Abb. 5.21 c). Die beträchtlich beschleunigte Oxidation des Substrats auf den nanostrukturierten Katalysatoren zeigte sich beispielsweise

in der um den Faktor 7 (Ni-Nanoröhren) bzw. 10 (Ni-B-Nanoröhren) erhöhten Stromzunahme bei einem Potential von 0.6 V und einer Ethanolkonzentration von 0.5 M.

Die hohe Leistungsfähigkeit der stromfrei synthetisierten Katalysatoren kann an mehreren Punkten aufgezeigt werden. Der nahezu idealtypisch reversible Redoxübergang des Ni-Oxyhydroxids erlaubt eine effektive Oxidation (bzw. Reoxidation) der Katalysatoroberfläche. Da das Ni-Oxyhydroxid gemäß Gl. 5.4 für die Umsetzung des Ethanols verantwortlich ist, ist diese Eigenschaft Grundvoraussetzung für eine hohe Katalysatoraktivität. Diese zeigt sich in einer gegenüber dem makroskopischen Referenzkatalysator erhöhten Linearität und einer deutlich gesteigerten Oxidation des Ethanols bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen. Dieses Verhalten steht in Einklang mit einer Studie zur analytischen Nutzung von Ni-Partikeln auf Bor-dotiertem diamantartigem Kohlenstoff [288], in welcher der partikuläre Ni-Katalysator gegenüber einer makroskopischen Referenz - auf die im Grundelektrolyten auftretenden Ströme bezogen - empfindlicher auf die Zugabe von Ethanol reagierte.

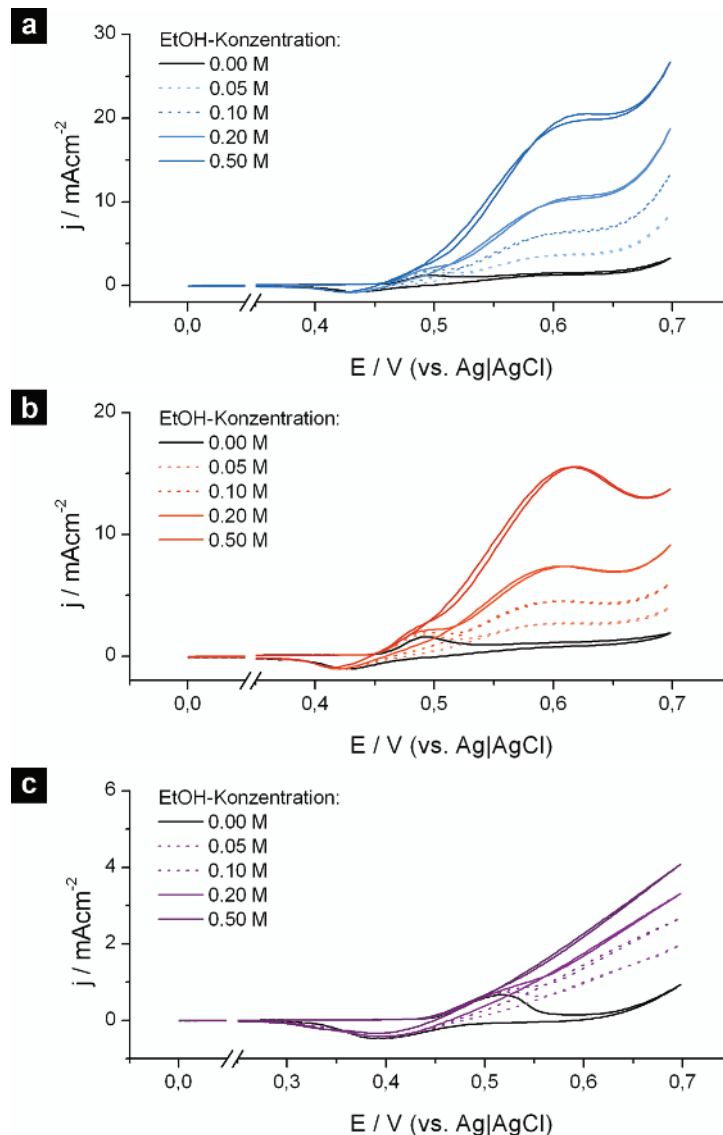


Abbildung 5.20.: Elektrochemisches Verhalten der drei Ni-Katalysatoren in Abhängigkeit der EtOH-Konzentration (0.1 M NaOH, Zykliergeschwindigkeit 50 mV s^{-1}). (a) Ni-B-Nanoröhren. (b) Ni-Nanoröhren. (c) Ni-Draht. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Da die Ni-B-Nanoröhren bezogen auf den normierten Oxidationsstrom das effektivste der drei vorgestellten Katalysatorsysteme darstellen, wirkt sich die Gegenwart von Bor entweder nicht störend auf die Ethanoloxidation aus, oder dessen negative Effekte werden durch weitere, möglicherweise reaktionsbegünstigende Faktoren überkompensiert (z.B. die schlechter ausgeprägte Kristallinität des Ni-B-Katalysators). Diese Interpretation wird durch die effektive Oxidati-

on von Harnsäure mit Ni-Katalysatoren bestätigt, die durch Reduktion mit NaBH_4 erhalten wurden [308]. Auch die vergleichbare Aktivität von Elektroden in der Ethanoloxidation, die aus polykristallinem Ni und einer amorphen, borhaltigen Ni-Legierung bestehen, weist in diese Richtung [309]. Ein Beitrag der aus der Aktivierung stammenden Ag-Keime zur hohen Aktivität der zwei Ni-Nanoröhrentypen ist unwahrscheinlich, da Ag in dieser Reaktion inaktiv ist [310]. Die intensiv aufgerauten Nanostrukturen aus reinem Ni mit ihrer stark vergrößerten Oberfläche sind bevorteilt, wenn nicht spezifische, sondern absolute Aktivitäten betrachtet oder sie in Reaktionen eingesetzt werden, die durch Bor gehemmt werden.

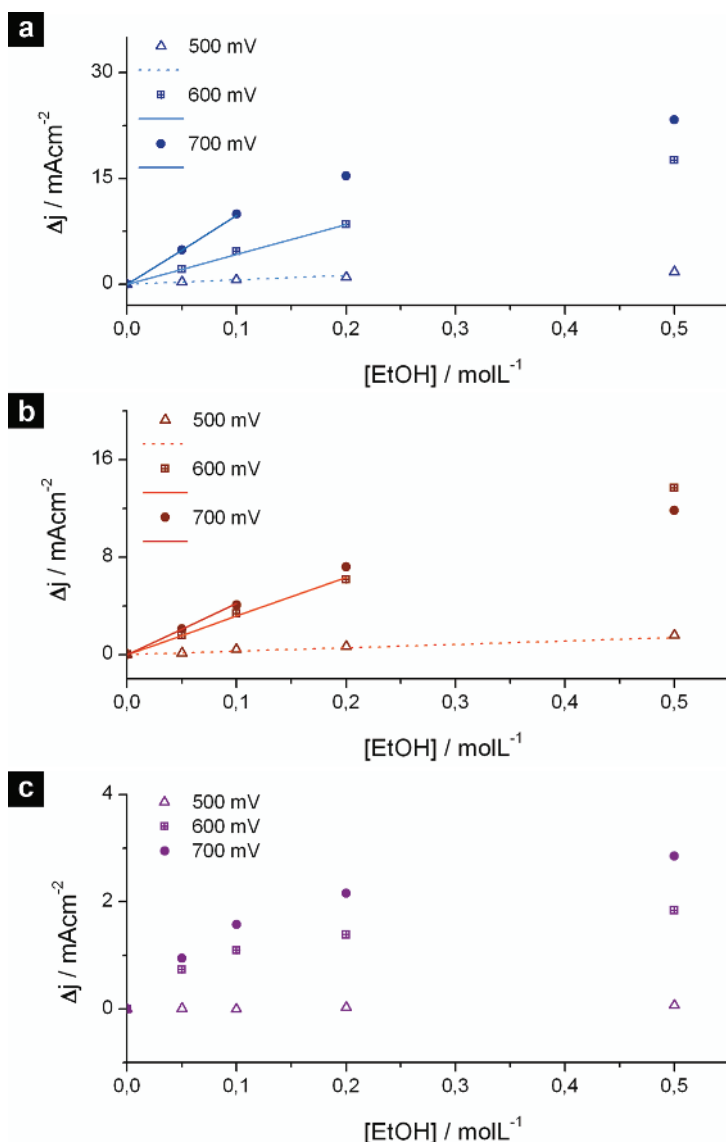


Abbildung 5.21.: Zunahme der Oxidationsströme bei gegebenem Potential und variabler EtOH-Konzentration. **(a)** Ni-B-Nanoröhren. **(b)** Ni-Nanoröhren. **(c)** Ni-Draht. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth und W. Ensinger, J. Power Sources 222 (2013), 243-252]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

In der Literatur liegen für Ni-Katalysatoren meist keine Angaben zur Ermittlung der für die Stromdichteberechnung benötigten Oberfläche vor, oder es werden lediglich nicht-normierte Ströme genannt [287, 289, 311]. Daher ist ein direkter Vergleich mit den hier vorgestellten Strukturen nicht möglich. Zusätzlich bleibt der Beitrag der Sauerstoffentwicklung zu den Oxidationsströmen auch bei z.T. sehr hohen oberen Potentialgrenzen regelmäßig unberücksichtigt [287, 289]. Allerdings kann die Position des in Gegenwart von Ethanol auftretenden Oxidationsmaximums anderen Katalysatorsystemen gegenübergestellt werden. Dieses Maximum wurde bei den Ni-Nanoröhrenkatalysatoren bei einem Potential von etwa 0.60 - 0.63 V gefunden (Abb. 5.21 a,b), während andere nanostrukturierte Ni-Katalysatoren höhere Potentiale benötigten (Tab. 5.3).

Katalysator	Grundelektrolyt	Ethanol-konzentration	Potential des Oxidations-maximums vs. Ag AgCl
Ni-Nanopartikel-bedeckte C-Nanoröhren [287]	1 M NaOH*	0.5 M	0.72 V**
Ni-Nanopartikel in C-Nanoröhren [311]	0.1 M KOH	0.2 M	ca. 0.7 V
auf C-Nanoröhren elektro-deponierte Ni-Nanopartikel [289]	0.1 M NaOH	0.03 M	ca. 1.0 V**

* die im Vergleich zum hier vorgestellten Experiment erhöhte Hydroxidkonzentration erleichtert die Ethanoloxidation [285] ** vs Hg|Hg₂Cl₂

Tabelle 5.3.: Lage der Maxima der Oxidationsströme verschiedener nanostrukturierter Ni-Katalysatoren in der Ethanoloxidation.

Zwischenfazit

Durch die stromfreie Herstellung von Ni-Nanoröhren wurde demonstriert, dass mit dieser Methode morphologisch anspruchsvolle, ungeträgerte Elektrokatalysatoren zugänglich sind, deren Leistungsfähigkeit diejenige makroskopischer Systeme deutlich übertrifft. Vielversprechend ist dabei die Perspektive, durch Verwendung eines günstigen Katalysatormaterials die Vorzüge ungeträgerter Katalysatoren zu erschließen [221], ohne auf die im Vergleich zu geträgerten Katalysatoren oft verschlechterte Massenaktivität Rücksicht nehmen zu müssen. Aufgrund der vielseitigen Nutzbarkeit der stromlosen Abscheidung und der hohen Aktivitäten der erhaltenen Ni-Nanostrukturen in der Ethanoloxidation sind diese Resultate interessant für die Entwicklung neuer Katalysatoren für Direktalkohol-Brennstoffzellen. Neben möglichen Anwendungsfeldern in der synthetischen (Elektro-)Chemie und der Energiegewinnung weist die verbesserte Empfindlichkeit und Linearität der Nanokatalysatoren auf deren Potential in der Sensortechnologie hin.

5.4 Gruppe-10-Metalle: Palladium

Metallisches Pd ist neben Anwendungen im Bereich der Elektrotechnik oder der Oberflächenveredlung vor allem aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften gefragt [16]. Es zeigt eine einzigartig hohe Affinität zu Wasserstoff, die sich u.a. in der Bildung nichtstöchiometrischer Hydride äußert - so bildet sich bereits bei 25 °C und einem Wasserstoffdruck von 0.1 MPa ein Einlagerungshydrid der ungefähren Zusammensetzung PdH_{0.6} [312]. Diese Reaktivität begründet den häufigen Einsatz von Pd in Hydrierreaktionen [16, 281], in der Wasserstoff-Aufreinigung [16, 313] oder -Sensorik [73, 151, 226]. Weitere bedeutsame katalytische Anwendungsfelder sind C-C-Kreuzkupplungen [314, 315] oder Brennstoffzellen-Reaktionen [316]. Aus Gründen der Kostenersparnis [314, 315], Miniaturisierung [73, 151] und verbesserten Reaktivität [315–317] sind Pd-Nanomaterialien dabei von besonderem Interesse.

Entsprechend der ausgeprägten technischen Bedeutung des Pd und der hohen Eignung der stromfreien Metallabscheidung zur Herstellung von Pd-Materialien [151, 313] wurde eine im Vergleich zu anderen Platingruppenmetallen große Zahl an Synthesen entwickelt, die meist auf Pd(II) in Kombination mit stickstoffhaltigen Liganden (Ammoniak, Amine, EDTA) und Hydrazin, Hypophosphit oder aminstabilisierten Boranen basieren [16]. Allerdings konzentrieren sich die wissenschaftlichen Arbeiten und Patente auf die zügige Abscheidung von Pd-Filmen [16], während nur wenige Berichte zur stromfreien Herstellung von filigranen Pd-Nanostrukturen vorliegen [151, 318].

Wie in der Diplomarbeit des Autors gezeigt wurde, konnte die stromlose Abscheidung von Au-Nanoröhren durch Zusatz des neu in dieser Rolle verstandenen, wasserlöslichen Nanopartikel-Schutzreagenzes DMAP [319–324] signifikant verbessert werden [213]. Die resultierenden Bäder wiesen eine hohe Stabilität auf und erlaubten die Abscheidung sehr homogener Produkte, die aus vergleichsweise kleinen Nanopartikeln aufgebaut sind (siehe [213] und Kapitel 5.8.1). Mechanistisch gesehen bewirkt die Adsorbatbildung mit DMAP eine kontrollierte Verringerung der katalytischen Aktivität der Metalloberfläche (siehe Kapitel 5.8.1) und ermöglicht damit die Einstellung der Abscheidungskinetik. Da DMAP ebenfalls auf Pd adsorbiert [319, 320], liegt eine Übertragung dieser Optimierungsstrategie auf stromlose Pd-Abscheidungen nahe. Die Resultate zu diesen Untersuchungen werden im folgenden Kapitel dargestellt.

5.4.1 Syntheseentwicklung und Herstellung von Pd-Nanoröhren

Syntheseentwicklung und Untersuchung mechanistischer Aspekte

Erste Versuche zur Nutzung rein EDTA-basierter stromloser Pd-Abscheidungs-bäder mit dem Reduktionsmittel Hydrazin, mit denen Nanoröhren erhalten werden konnten [151], ergaben eine geringe Badstabilität. Aufgrund der nur lang-

sam erfolgenden Lösung des Präkursors PdCl_2 bei Raumtemperatur erfolgte die Herstellung der Pd-Komplexlösung vor der Hydrazinzugabe unter vorsichtigem Erhitzen, da sich auch die lediglich EDTA enthaltenden Lösungen bei hohen Temperaturen zersetzten. Dies kann durch die Oxidation des EDTA durch Pd(II) erklärt werden [325].

Durch Zusatz von DMAP zu diesem Abscheidungsbad wurde in Übereinstimmung mit der erwarteten partiellen Vergiftung der Katalysatoroberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert und die Badstabilität deutlich erhöht. Die Abscheidung von Pd wurde mit EDX bestätigt. Da das DMAP als elektronenreiches Pyridin auch effektiv als Pd(II)-Ligand [326] wirksam werden kann - so sind z.B. $[\text{Pd}(\text{DMAP})_4](\text{OH})_2$ [320] sowie Komplexe mit verwandten Pyridinderivaten [326] bekannt - ist auch eine bifunktionelle Rolle dieses Hilfsstoffs denkbar. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde die Struktur von aus der Reaktionslösung gewonnenen Einkristallen aufgeklärt (Abb. 5.22). Dazu wurden Abscheidungs-bäder bei Raumtemperatur durch Verdunsten konzentriert und bei 8 °C gelagert, was zur Bildung gelber, säulenförmiger Kristalle führte. Die kristallographischen Rahmendaten sind im Anhang zu finden.

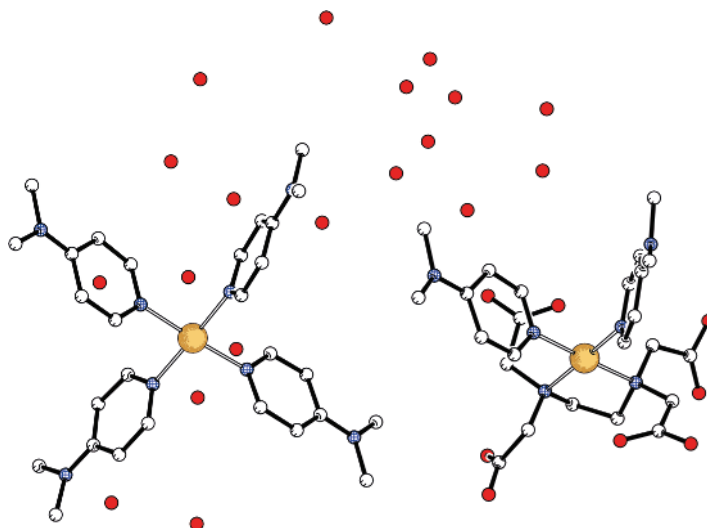


Abbildung 5.22.: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der durch Konzentration der EDTA-DMAP-Abscheidungs-bäder erhaltenen Verbindung. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffpositionen ausgelassen. (Weiß: Kohlenstoff, Blau: Stickstoff, Rot: Sauerstoff, Gelbbraun: Palladium).

Die Struktur besteht aus zwei unterschiedlich gebundenen Pd(II)-Spezies, dem bekannten Komplex $[\text{Pd}(\text{DMAP})_4]^{2+}$ [320] sowie einem gemischten Komplex der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{DMAP})_2(\text{EDTA})]^{2-}$, die zusammen ein ladungsneutrales Paar bilden, sowie Kristallwasser. An der nahezu coplanaren Anordnung der Dimethylaminsubstituenten bezüglich des Pyridinrings zeigt sich die mesomere Elektronendelokalisation des Aminstickstoffs, die zu einem Elektronenschub in Richtung des Heteroaromaten führt. Dementsprechend wird das Pd(II) über das endocyclische Stickstoffatom und nicht über die Aminogruppe gebunden. Beim EDTA-Liganden mit seinen Stickstoff- und Sauerstoff-Bindungsstellen wird die relativ weiche Lewis-Säure Pd(II) ausschließlich von Stickstoff als dem weicheren der beiden Donoratomtypen koordiniert, was den kovalenten Charakter dieser Verbindung betont. Durch die Senkrechtheitsstellung der DMAP-Liganden bezüglich der durch die Pd- und Stickstoff-Atome aufgespannten Ebene wird die Abstoßung zwischen den Liganden minimiert. Aus demselben Grund weisen die nicht in die Pd-Bindung involvierten Carbonsäuregruppen des EDTA-Moleküls vom Komplexzentrum weg. Der hohe Kristallwassergehalt kann durch die große Zahl polarer Gruppen und für die Wasserstoffbrückenbindung geeigneter Funktionalitäten erklärt werden.

Beide Komplexe weisen die nach sterischen Überlegungen unerwartete, bei d^8 -Übergangsmetallionen jedoch elektronisch begünstigte, quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf [273]. Abb. 5.23 zeigt ein Energieschema für das aus den entsprechenden Metall- und Ligandengruppenorbitalen (LGO) abgeleitete σ -Bindungsgerüst. Die 16 Elektronen des Komplexes (8 Elektronen des Zentralteilchens, 4 Elektronenpaare der Liganden) besetzen ausschließlich bindende und nichtbindende Orbitale. Die zur Ausbildung starker Bindungen mit hohem kovalenten Anteil neigenden d^8 -Ionen (z.B. Rh(I), Pd(II), Pt(II), Au(III)) können aufgrund der relativ geringen Ligandenanzahl (vgl. die sehr häufig anzutreffende oktaedrische Koordination) und dem daraus resultierenden, verringerten Raumanspruch effektiv mit den Liganden wechselwirken. Liganden wie Heteroaromaten, die π -Bindungen ausbilden können, stabilisieren diese Komplexe zusätzlich [273].

Das Auftreten von DMAP-Komplexen beweist, dass das DMAP in seiner Rolle als Ligand mit dem relativ starken EDTA konkurrieren kann. Diese Erkenntnis hebt die Vielseitigkeit der Wirkmechanismen hervor, die Additive in stromlosen Abscheidungsreaktionen besitzen können, und steht in Einklang mit Beobachtungen aus der Synthese von Nanopartikel-

Kolloiden, die eine Stabilisierung sowohl des Metallkations als auch der reduzierten Partikel durch denselben Liganden aufzeigen [327].

Da bei der Kristallisation relative Löslichkeiten eine wichtige Rolle spielen, ist die im Festkörper gefundene Ligandenstöchiometrie (DMAP : EDTA = 6 : 1) vermutlich nicht repräsentativ für die in der Lösung vorhandenen Komplexe. Die Befähigung des DMAP zur Bildung starker Komplexe mit Pd(II) steht in Einklang mit der Oxidation von Pd-Nanopartikeln durch Luftsauerstoff in Gegenwart eines Überschusses an DMAP [320].

Interessanterweise führen EDTA-DMAP-Bäder in den Reaktionsgefäßen zur Bildung eines gleichmäßigen Pd-Spiegels, ebenso auf nichtaktivierten Polymerfolien. Diese Reaktivität legt nahe, diese Bäder zur heterogenen Pd-Nukleation auf katalytisch inaktiven Substraten zu nutzen. Damit kann die stromlose Abscheidung für neue Substratklassen nutzbar gemacht werden, bzw. Sensibilisierungs- und Aktivierungsschritte können ausgelassen werden [175]. Das DMAP konnte - wenn auch unter Erhöhung der Tendenz zu homogener Nukleation - durch andere Pyridine substituiert werden. Der Einsatz des elektronenreichen 4-Methoxypyridins lieferte nur mäßig stabile, der Einsatz des gegenüber der Stammverbindung elektronisch nur geringfügig modifizierten 4-Pyridins schnell zerfallende Bäder. Diese Beobachtung unterstreicht die besondere Eignung des DMAP zur Hemmung stromloser Abscheidungsreaktionen. Vergleichbare Ergebnisse wurden in ebenfalls mit verschiedenen Pyridinen modifizierten, stromlosen Au-Abscheidungen gefunden (siehe Kapitel 5.8.1).

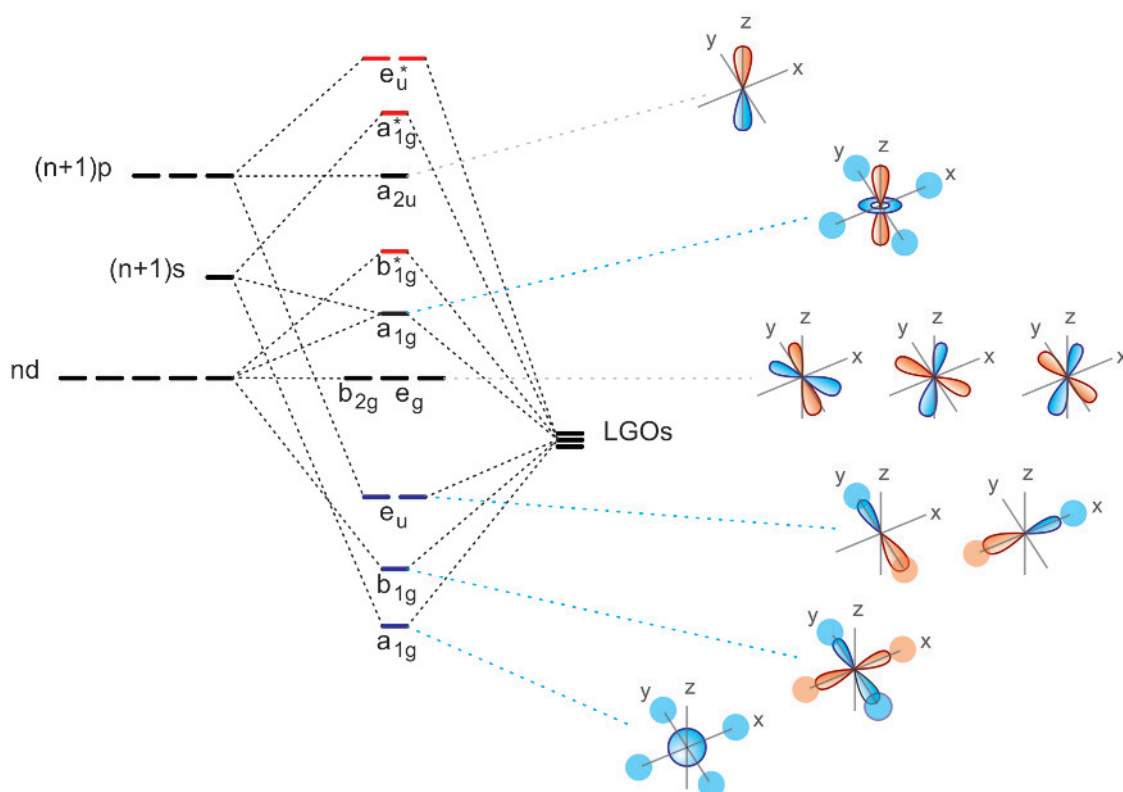


Abbildung 5.23.: Energieschema des σ -Bindungsgerüsts quadratisch planarer Komplexe. Rechtsstehend sind zur Veranschaulichung die entsprechenden Orbitalwechselwirkungen der bindenden Orbitale (blaue Verbindungslinie) sowie die nichtbindenden Metallorbitale (graue Verbindungslinien) skizziert.

Eignung der aktivierungsfreien Palladium-Abscheidung für Kohlenstoffsubstrate

Eine wichtige Klasse solcher Substrate stellen Kohlenstoffmaterialien dar. So können in Kombination mit der stromfreien Abscheidung auf strukturierten Kohlenstofftemplaten interessante, katalytisch modifizierte Elektrodenarchitekturen realisiert werden [318]. Die zitierte Arbeit nutzte dabei elektrochemisch erzeugte Au-Keime, die aufgrund der bevorzugten Reduktion an den randständigen Bereichen der Kohlenstoffelektrode nur sehr ungleichmäßig abgeschieden wurden. Daher führte die stromfreie Pd-Abscheidung hier auch lediglich zu einer Beschichtung der äußersten Elektrodenbereiche.

Aufgrund der vielseitigen Variationsmöglichkeiten der Morphologie ionenspurgeätzter Polymertemplate kommen diese für ähnliche Elektrodenarchitekturen in Frage [232]. Daher ist es günstig, über eine stromfreie Abscheidungsreaktion zu verfügen, die auf pyrolysierte PI-Template (siehe Kapitel 5.1) angewandt werden kann. Obwohl Kohlenstoff-Nanoröhren erfolgreich mit der konventionellen Sn(II)-Sensibilisierung (siehe Kapitel 4.1) auf die Aktivierung mit Nanopartikeln und

die nachfolgende stromfreie Metallisierung vorbereitet werden konnten [191–193, 328], eignet sich die Standardaktivierung nicht gut für die Vorbehandlung von pyrolysierten PI-Templaten (siehe Kapitel 5.1). Aufgrund seiner besonderen Reaktivität wurde daher das stromlose, EDTA-DMAP-basierte Pd-Abscheidungsbad zur Metallisierung dieser Template eingesetzt (Abb. 5.24). Die REM-Untersuchung der erhaltenen Strukturen zeigt, dass ein gleichmäßiger Pd-Film sowohl auf den Substrat-Außenflächen als auch in den Poren abgeschieden wurde, und bestätigt damit die Eignung dieser Reaktion für nichtaktivierte, komplex geformte Substrate.

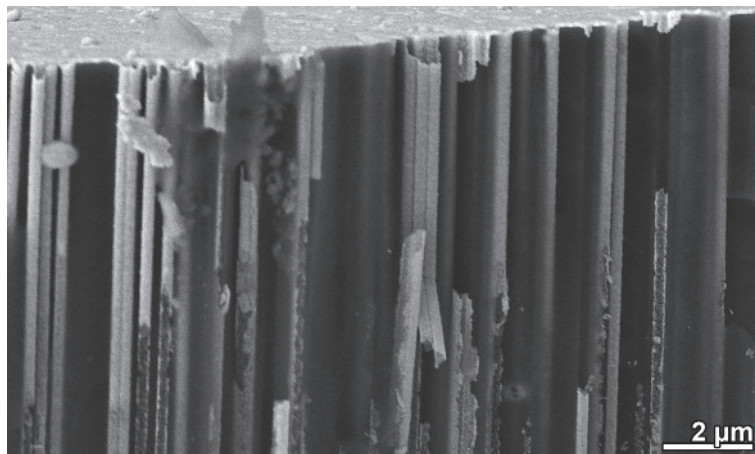


Abbildung 5.24.: Bruchkante eines stromfrei mit Pd beschichteten, karbonisierten PI-Templats. Das Abscheidungsbad bestand aus den folgenden Komponenten: 7.9 mM Pd(II), 12 mM EDTA, 146 mM DMAP, 110 mM N_2H_4 .

Modifikation der Nukleationsselektivität

Zur Modifikation der Reaktivität des Abscheidungsbaus wurde unter Beibehaltung des Stabilisierungsreagenzes DMAP des Reduktionsmittels Hydrazin und der Pd-Quelle PdCl_2 das EDTA gegen verschiedene andere Liganden ausgetauscht. Unter Verwendung von Acetylaceton wurden dabei sehr stabile Bäder erhalten, die dem üblichen, heterogen katalysierten Reaktionspfad folgen, d.h. die Abscheidung findet nur auf aktivierten Substraten statt. Durch die verringerte Löslichkeit des Pd(II) in dieser Badzusammensetzung wurde die Metallsalzkonzentration gegenüber der EDTA-Variante leicht reduziert. Durch Kristallisation der Abscheidungsbaus wurde stets das bekannte $[\text{Pd}(\text{DMAP})_4](\text{OH})_2$ erhalten [320] (Abb. 5.25); ein Nachweis der mechanistischen Natur des Acetylacetons gelang auf diesem Wege daher nicht. Da dieser Ligand auch zur Stabilisierung von Nanopartikeln eingesetzt wird [262, 329], ist auch eine adsorptive Rolle ähnlich der des DMAP denkbar.

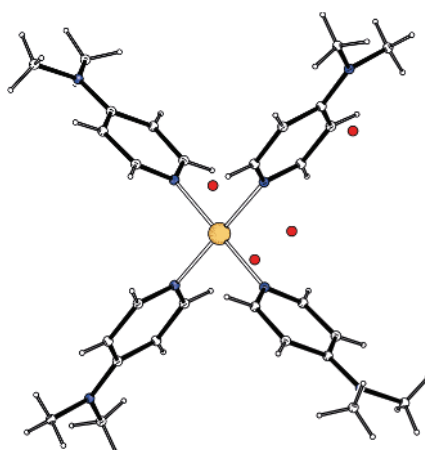


Abbildung 5.25.: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der durch Konzentration der acac-DMAP-Abscheidungsbaus erhaltenen Verbindung (acac: Acetylacetonat). Neben zwei Molekülen Kristallwasser sind auch zwei Hydroxidionen pro Verbindungseinheit enthalten. Die Wasserstoffpositionen dieser vier Moleküle sind nicht dargestellt. (Weiß (klein): Wasserstoff, Weiß (groß): Kohlenstoff, Blau: Stickstoff, Rot: Sauerstoff, Gelbbraun: Palladium).

Um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Pd-Abscheidung zu untersuchen, wurde ausgehend von einer Abscheidungslösung geringer Reaktivität (4.2 mM PdCl₂, 47 mM DMAP, 42 mM Acetylaceton, 61 mM N₂H₄) und einem einfach mit Ag aktivierten PC-Templat eine Reihe von Vergleichsexperimenten durchgeführt. Über die verstärkte oder ausbleibende Metallisierung der Template bei Variation eines Parameters konnten dadurch Aussagen über die Abscheidungsgeschwindigkeit erhalten werden. Die Reaktion wurde durch Erhöhung des pH-Werts mit Natronlauge sowie durch die Steigerung der Acetylaceton- und DMAP-Konzentration gehemmt. Reaktionsbeschleunigend wirkten eine Erhöhung der Hydrazinkonzentration, eine mehrfache Aktivierung der Template sowie eine Senkung des pH-Werts mit Salzsäure. Da das Hydrazin bei höheren pH-Werten eine größere Reduktionskraft besitzt (siehe Gl. 5.1), muss die Steigerung der Reaktionsrate durch Säurezugabe auf einen gegenläufigen Effekt zurückgeführt werden. Ähnlich wie im Fall der DMAP-moderierten Au-Abscheidung (siehe Kapitel 5.8.1) kann von einer schwächeren Adsorption des protonierten DMAP auf der Pd-Oberfläche ausgegangen werden [321, 322, 324]. Gemäß dieser Argumentation überkompensiert das reduzierte Ausmaß der Vergiftung des katalytisch aktiven Edelmetalls den ratenverringenden Effekt des Reduktionsmittels und führt so zu der beobachteten, erhöhten Reaktionsrate. Dieses Verhalten stützt die vorgeschlagene Bifunktionalität des DMAP. Alle anderen Faktoren verhalten sich entsprechend der direkten Erwartung.

Herstellung von Palladium-Nanoröhren in ionenspurgeätzten Polymertemplaten

Um die Struktur und Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials zu untersuchen, wurden TEM-Messungen an Mikrotomschnitten von metallisierten Templaten vorgenommen. Um eine Versprödung der Folien für die folgenden Katalyseversuche zu vermeiden, wurde der pH der Abscheidungsbäder mit Salzsäure reduziert und eine verringerte Hydrazinkonzentration eingesetzt (Zusammensetzung des EDTA-DMAP-Bads: 5 mM PdCl₂, 14 mM EDTA, 42 mM DMAP, 55 mM N₂H₄, pH = 9.8; Zusammensetzung des Acetylaceton-DMAP-Bads: 4.2 mM PdCl₂, 38 mM Acetylaceton, 47 mM DMAP, 61 mM N₂H₄, pH = 9.0). Mit beiden Abscheidungsbädern wurden nach 21 h Abscheidungsdauer in zweifach aktivierten Templaten ähnliche Pd-Strukturen erhalten (Abb. 5.26). Die sehr dünnen Filme bestehen aus Partikeln der Größe 5.8 ± 1.9 nm (EDTA-DMAP) bzw. 5.0 ± 1.4 nm (Acetylaceton-DMAP). Im Vergleich zur DMAP-freien stromlosen Herstellung von Pd-Nanoröhren wurde die Partikelgröße dabei um mehr als den Faktor 5 verringert (32 ± 10 nm [151]). Dies ermöglicht die Herstellung von Röhren mit geringeren Durchmessern und eine verbesserte Nutzung des Pd in oberflächenabhängigen Anwendungen wie der Heterogenkatalyse.

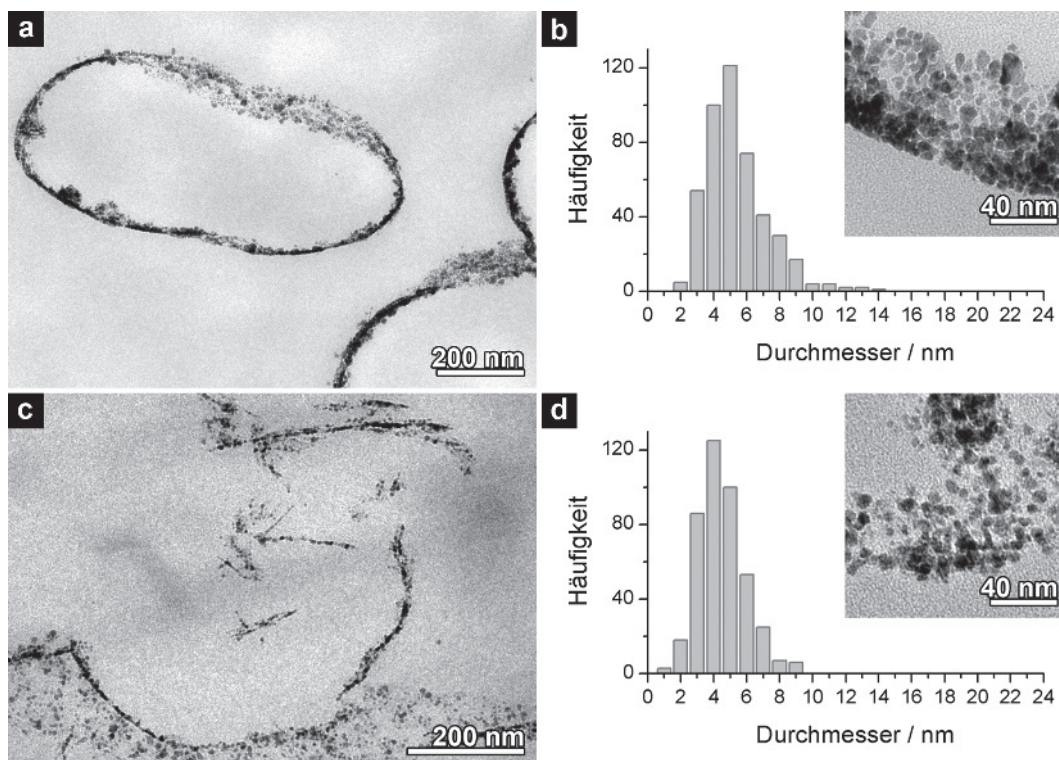


Abbildung 5.26.: TEM-Charakterisierung und Partikelgrößenanalyse dünnwandiger Pd-Nanoröhren. Die Einfügungen in den Partikelgrößenverteilungen zeigen TEM-Aufnahmen der Pd-Filme in hoher Auflösung. **(a,b)** Abscheidungssystem EDTA-DMAP-Pd(II)-N₂H₄. **(c,d)** Abscheidungssystem acac-DMAP-Pd(II)-N₂H₄.

Unter Auslassung der Salzsäure-Zugabe und bei längeren Reaktionszeiten von mehreren Tagen wurden dickere Pd-Filme erhalten (Abb. 5.27). Die korrespondierenden Nanoröhren wiesen eine gleichmäßige Wandstärke auf (Abb. 5.27 a), waren aber verglichen mit den anderen in dieser Arbeit erhaltenen metallischen Nanoröhren relativ zerbrechlich (siehe auch Abb. 5.27 b) und konnten daher nicht in voller Länge aus dem Templat herausgelöst werden. Die ausgezeichnete Filmhomogenität kann an den Bruchkanten des Oberflächenfilms gut nachvollzogen werden (Abb. 5.27 c). Im Fall der EDTA-DMAP-Abscheidung wurden stellenweise kugelförmige, teilweise aggregierte Partikel gefunden (Abb. 5.27 d). Diese stammen vermutlich aus durch homogene Nukleation entstandenen Keimen oder aus metallisierten, in der Lösung vorhandenen Verunreinigungen. Da optisch keine Badzersetzung festgestellt werden konnte, ist die Dichte dieser Partikel jedoch als gering anzunehmen.

Die vermutlich höhere Empfindlichkeit des EDTA-DMAP-Bads gegenüber homogener Nukleation veranschaulicht das sensible Gleichgewicht, in dem sich stromlose Metallabscheidungen bewegen. Eine Erhöhung der Reaktivität eines Abscheidungsbad, die die heterogene Nukleation auf nichtaktivierten Substraten als neuen Reaktionspfad zugänglich macht, birgt gleichzeitig die Gefahr, die homogene Nukleation als einen weiteren, üblicherweise unterdrückten Abscheidungsmechanismus zu fördern.

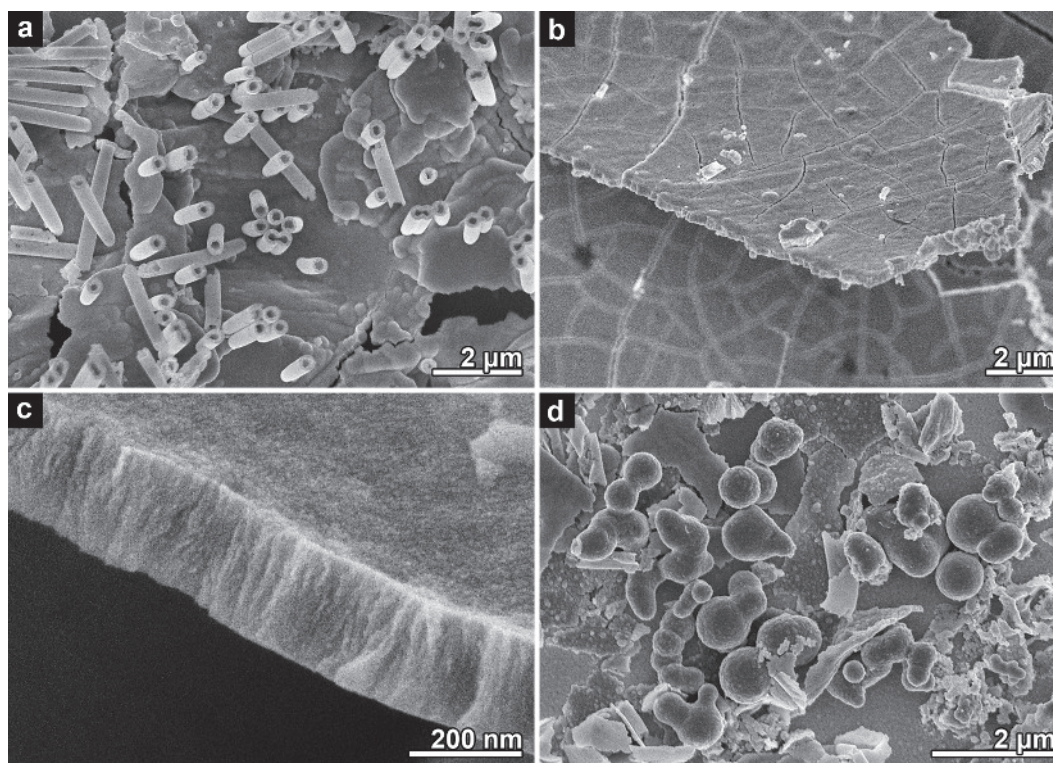


Abbildung 5.27.: REM-Aufnahmen der durch stromlose Palladierung von PC-Templaten erhaltenen Nanostrukturen. **(a)** Nanoröhrenfeld. **(b)** Durch die Templatauflösung geborstener Oberflächenfilm. **(c)** Vergrößerte Aufnahme des auf der Templatoberfläche abgeschiedenen Pd-Films. Man beachte die außerordentliche Filmhomogenität. **(d)** Rundliche Artefakte, die in EDTA-DMAP-Abscheidungen gefunden wurden.

5.4.2 Anwendung der Pd-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion

Metallische Nanoröhren-Membranen als Durchflussreaktoren

Templateingebettete metallische Nanoröhren können als parallelisierte Durchflussreaktoren verstanden werden, die aufgrund der durch die Ionenspurätzung vorgegebenen Orientierung der Strukturen keiner postsynthetischen Anordnung bedürfen. Während der Passage einer Reaktionslösung durch die Membranen können heterogen katalysierte Umsetzungen stattfinden (Abb. 5.28). Diese Versuchsanordnung ist aus mehreren Gründen interessant. Eine Abtrennung des Katalysators ist nicht erforderlich, und die Röhrenstruktur begünstigt mit ihrer großen Oberfläche sowie ihrer guten Zugänglichkeit hohe Aktivitäten. Ein weiterer Vorzug ist die Erzeugung ungeschützter Metalloberflächen durch die stromlose Abscheidung, während andere Synthesestrategien wie die Verankerung metallischer Nanopartikel in Polymerfilmen [251] oder deren Schützung mit Dendrimeren [274, 330] durch die Belegung der Metalloberfläche oder die Hemmung

des Massentransports oft zu einer Verringerung der katalytischen Leistungsfähigkeit führen. Da das DMAP nur reversibel adsorbiert, kann es leicht ausgewaschen werden [322, 324] und stellt somit einen attraktiven Zugang zu hochaktiven Metalloberflächen dar [331].

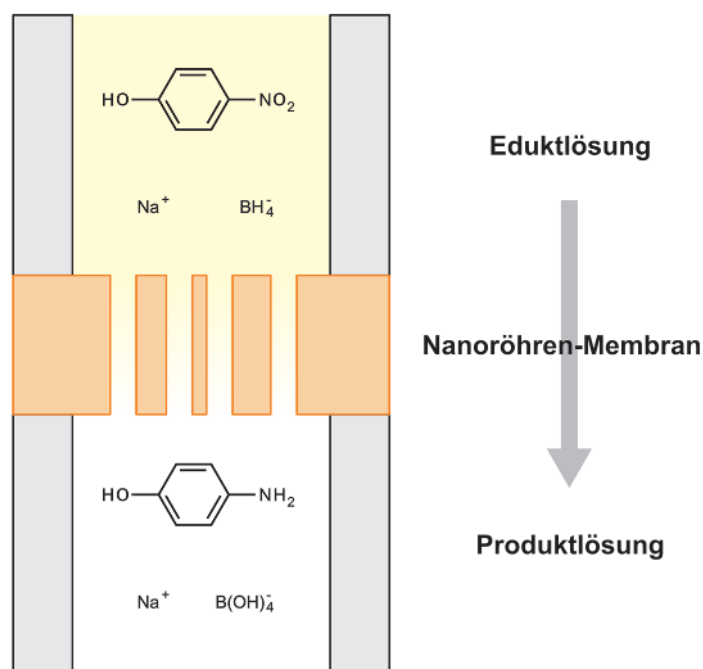


Abbildung 5.28.: Schema des Nanoröhren-Durchflussreaktors am Beispiel der Nitrophenolreduktion. Während der Passage durch die aufgrund der Anwesenheit metallischer Nanopartikel katalytisch aktive Membran werden die in der Lösung vorhandenen Edukte umgesetzt. In der besagten Reaktion wird diese Umsetzung von einem Farbumschlag der Lösung von gelb nach farblos begleitet.

Zum Mechanismus der Nitrophenolreduktion

Um das vorgestellte Konzept zu überprüfen, wurde die Reduktion von Nitrophenol mit NaBH_4 als eine für die Charakterisierung von nanostrukturierten, metallischen Heterogenkatalysatoren übliche Modellreaktion gewählt [199, 251, 330, 332–338]. Diese nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufende Reaktion [332] erfordert die Anwesenheit eines Katalysators, findet dann aber bereits bei Raumtemperatur statt. Der Reaktionsumsatz kann einfach UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen werden, da das in der basischen NaBH_4 -Lösung vorliegende Edukt 4-Nitrophenolat eine starke Lichtabsorption bei 400 nm aufweist, die zudem nicht mit dem nächstliegenden Absorptionsmaximum des Produkts überlappt (4-Aminophenolat, 300 nm). Bei einem großen Überschuss an Borhydrid erfolgt die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung bezüglich der Nitrophenolkonzentration $[\text{NP}]$ (Gl. 5.5), da die Borhydridkonzentration als konstant angesehen und in die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} einbezogen werden kann [332]:

$$-\frac{d[\text{NP}]}{dt} = k_{\text{eff}} \cdot [\text{NP}]$$

$$[\text{NP}]_t = [\text{NP}]_{t=0} \cdot e^{-k_{\text{eff}} \cdot t} \quad (5.5)$$

Daher kann die effektive Geschwindigkeitskonstante in der linearen, zeitlichen Abnahme der logarithmierten Eduktkonzentration als die Steigung identifiziert werden (Gl. 5.6):

$$\ln([\text{NP}]_t) = \ln([\text{NP}]_{t=0}) - k_{\text{eff}} \cdot t$$

$$\ln\left(\frac{[\text{NP}]_t}{[\text{NP}]_{t=0}}\right) = -k_{\text{eff}} \cdot t \quad (5.6)$$

Der Quotient $[NP]_t / [NP]_{t=0}$ entspricht unter der Annahme des Lambert-Beerschen Gesetzes - d.h. eines linearen Zusammenhangs zwischen $[NP]$ und der Absorbanz A - der relativen Abnahme der Edukt-Absorbanz $A_t / A_{t=0}$ und kann als diese direkt UV/Vis-spektrometrisch erhalten werden. Dieser Zusammenhang ermöglicht die experimentelle Bestimmung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten durch die lineare Regression der zeitlichen Abnahme der relativen Edukt-Absorbanz (Gl. 5.7). Zur Sicherstellung der größtmöglichen Signalintensität wird hierfür die Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei 400 nm gewählt.

$$\ln \left(\frac{A(t)_{\lambda=400nm}}{A(t=0)_{\lambda=400nm}} \right) = -k_{eff} \cdot t \quad (5.7)$$

Mit der vorgestellten Methodik steht ein Vergleichsinstrument zur Messung der katalytischen Aktivität metallischer Nanoröhren zur Verfügung. Neben dem Aufbau, der beispielhaft den Nutzen der stromlosen Metallabscheidung für die Mikroreaktortechnik [339, 340] oder den verwandten Bereich der Mikrofluidik [341, 342] aufzeigt, kommt auch der gewählten Reaktion eine hohe Bedeutung zu. Da sich Aromaten aufgrund ihrer besonderen Reaktivität kaum mit Nukleophilen umsetzen, wird bei der Herstellung von Aminoaromaten ein synthetischer Umweg über die Reduktion von Nitroaromaten gegangen. Die so erhaltenen Verbindungen sind wichtige Intermediate in der chemischen Industrie und Pharmazie [343]. So wird die Nitrophenolreduktion beispielsweise für die Herstellung des bekannten Schmerz- und Fiebermedikaments Para-(Acetylamino)phenol (Paracetamol) genutzt.

In dieser Arbeit wurde das vorgestellte Katalyseexperiment mit verschiedenen metallischen Nanoröhren durchgeführt (Pd-Nanoröhren: siehe unten; Ag-Nanoröhren: siehe Kapitel 5.7.3; poröse Au-Nanoröhren: siehe Kapitel 5.7.3; Au-Nanoröhren: siehe Kapitel 5.8.2; dort werden auch die Aktivitäten der in dieser Arbeit genutzten Nanoröhren-Katalysatoren zusammengefasst). Die Diskussion der erhaltenen katalytischen Aktivitäten bezieht daher Ergebnisse aus diesen Kapiteln mit ein, legt aber entsprechend der in dieser Arbeit verfolgten Systematik einen Schwerpunkt auf Vergleichskatalysatoren des jeweiligen Elements. Blindversuche mit lediglich ionenspurgeätzten Templaten ergaben keinen Umsatz, sodass die beobachteten Aktivitäten vollständig auf die metallischen Nanopartikel zurückgeführt werden können.

Im Fall der Pd-Nanoröhren (für die Charakterisierung des abgeschiedenen Materials und die Synthesebedingungen siehe Abb. 5.26 und der korrespondierende Abschnitt) wurde ein Anstieg der katalytischen Aktivität mit der Abscheidungszeit und damit der Metallmenge festgestellt. Die höchste Aktivität wurde bei einer im Acetylacetonat-DMAP-Bad für 21 h abgeschiedenen Probe erzielt (siehe Abb. 5.26 b). Die entsprechende Auswertung ist in Abb. 5.29 zu sehen und ergab eine effektive Geschwindigkeitskonstante von $6.9 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Längere Abscheidungen führten zu einer Versprödung der Folien, die während der mechanischen Beanspruchung durch die Katalyseexperimente Risse verursachte und damit deren Messung unmöglich machten.

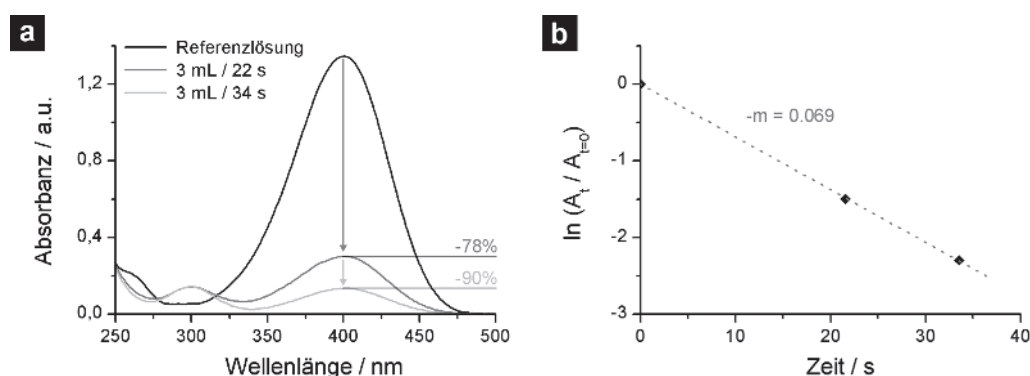


Abbildung 5.29.: Berechnung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Nitrophenolreduktion mittels UV-Vis-Spektroskopie. **(a)** UV-Vis-Spektren verschiedener Reaktionslösungen (Referenzlösung sowie zwei nach Durchfluss durch die Nanoröhrenmembran erhaltene Lösungen). Beim schnelleren Durchfluss (3 mL Lösung in 22 s) nahm die Nitrophenolatkonzentration um 78%, beim langsameren (3 mL Lösung in 34 s) um 90% ab. Zu sehen ist ebenfalls der Aufbau des Produktsignals bei etwa 300 nm. **(b)** Ermittlung der effektiven Ratenkonstanten gemäß Gl. 5.7 durch lineare Regression der Abnahme der logarithmierten relativen Absorbanz über die Zeit.

Damit stellen die optimierten Pd-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion die aktivsten in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen dar. Dies kann auf die hohe intrinsische Aktivität von Pd zurückgeführt werden, die auch in Vergleichsstudien mit ähnlich aufgebauten, aber im Metalltyp variierten Katalysatoren diejenige von Ag, Au oder Pt überstieg (mit

Nanopartikeln dekorierte Polymer-Nanokapseln [344], Nanopartikel-Dendrimer-Komposite [330], Polystyrolkugeln mit Polymerstrang- oder Gel-Hülle und darin eingebetteten Nanopartikeln [345]).

Ein Vergleich der Aktivität der Nanoröhren mit anderen Katalysatorarchitekturen gestaltet sich aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus sowie abweichender Reaktandenkonzentrationen, Versuchsbedingungen und Katalysatormengen schwierig. Es kann aber festgehalten werden, dass mit metallischen Pd-Nanoröhren sehr hohe effektive Geschwindigkeitskonstanten erreicht wurden, die diejenigen von kolloidalen, feinverteilten Pd-Systemen sogar zumeist übertreffen (Tab. 5.4). Die Katalysatorstruktur mit ihrer gleichmäßigen Schicht kleiner, ungeschützter Nanopartikel, die vom porösen Polymertemplat geträgert werden (Abb. 5.26), ist als der Hauptgrund für die gefundene Aktivität anzunehmen. Die Bindung der Nanopartikel an das Polymer stabilisiert die filigranen Nanoröhren, so dass trotz der mechanischen Belastung durch den Flüssigkeitsstrom und die Wasserstoffentwicklung auch nach mehreren Durchflussexperimenten kein Partikelaustrag festgestellt werden konnte.

Katalysatorsystem	k_{eff} / 10^{-2}s^{-1}
Pd-Dendrimer-Komposit (Polypropylenimin) [330]	40.74
Pd-Nanoröhren (diese Arbeit)	6.9
Pd-Nanopartikel, geträgert auf leitfähigem Polymer [335]	6.58
Nanokapseln aus Pd-Nanopartikel- Polypyrrol-Komposit [337]	0.887
Alginat-Nanokapseln mit ein- gebetteten Pd-Nanopartikeln [344]	0.883
polymerstabilisierte Pd-Nanopartikel [345]	0.441
Pd-Dendrimer-Komposit (Polyamidoamin) [330]	0.359
Mikrogel-eingebettete Pd-Nanopartikel [345]	0.150

Tabelle 5.4.: Vergleich der Aktivität der Pd-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion mit anderen nanostrukturierten Pd-Katalysatoren.

Zwischenfazit

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die entwickelten stromlosen Pd-Abscheidungen ausgezeichnet für die Herstellung von hochaspektigen Nanoröhren geeignet sind und in diesem Bereich einen signifikanten Fortschritt gegenüber dem publizierten Wissensstand darstellen. Besonders hervorzuheben sind hierbei die deutlich verringerte Partikelgröße, die ausgezeichnete Filmhomogenität und die Nutzbarkeit nichtaktivierter Substrate. Die Variation des Nukleationsmechanismus erfolgt hierbei über den Wechsel des Liganden- bzw. Adsorptivpaares, die Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeit kann bei Raumtemperatur über die Änderung der Konzentration der beteiligten Stoffe und des pH-Werts vorgenommen werden. Mit der Nitrophenolreduktion wurde das hohe katalytische Potential der erhaltenen Strukturen und die Eignung metallischer Nanoröhren für Mikro- oder Nanoreaktorsysteme eindrucksvoll demonstriert.

5.5 Gruppe-10-Metalle: Platin

Für Pt existiert eine große Zahl an stromfreien Abscheidungsbadern, die üblicherweise von H_2PtCl_6 als Pt-Quelle ausgehen [16]. Als Liganden kommen z.B. OH^- , Cl^- oder NH_3 , als Reduktionsmittel z.B. N_2H_4 oder Tetrahydroborat zum Einsatz [16]. Diese Prozesse wurden für die Modifikation makrostrukturierter Substrate entwickelt, z.B. zur Herstellung von spiegelnden Flächen, Korrosionsschutzschichten oder medizinischen Instrumenten [16]. Für die stromfreie Synthese von Pt-Nanomaterialien liegen hingegen kaum Berichte vor (z.B. die Bedeckung kleiner Co-Nanopartikel mit Pt zur Erzeugung aktiver, synergistischer Sauerstoffreduktionskatalysatoren [346]), und potentielle Anwendungsfelder wie die katalytische Modifikation von mikrofluidischen Kanälen werden meist mit alternativen Metallisierungsmethoden wie der Kathodenzerstäubung realisiert [347]. Zusätzlich kann eine populäre Synthese nadelförmiger Pt-Kristallschichten im Redoxsystem $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ameisensäure [31, 257, 348, 349] als stromlose, da autokatalysierte und selektiv heterogen

durchführbare Abscheidung identifiziert werden, auch wenn diese Bezeichnung in der Literatur nicht verwendet wird. Entsprechend dieser Schwerpunktsetzung lagen zu Beginn dieser Arbeit keine Publikationen zur stromfreien Herstellung von Pt-Nanoröhren vor. Das folgende Kapitel beschreibt die daher durchgeführte Entwicklung eines geeigneten Abscheidungsbad und die Nutzung der erhaltenen Nanostrukturen in der Methanoloxidation. Zwei Publikationen des Autors beinhalten Ergebnisse dieses Kapitels [241, 350].

5.5.1 Syntheseentwicklung und Herstellung von Pt-Nanoröhren

Abscheidung mit Formaldehyd

Zunächst wurde in Anlehnung an die stromlose Herstellung von Au-Nanoröhren [136] mit dem Redoxpaar $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ und Formaldehyd ein metastabiles Bad gefunden, das allerdings sogar auf dreifach aktivierten Templaten nach mehrtägiger Reaktion nur zu einer punktuellen Bedeckung mit Pt führte. Die trotz des nur schwach stabilisierten Metallkomplexes aufgetretene, geringe Reaktionsgeschwindigkeit beruht mutmaßlich auf der Vergiftung von Pt-Oberflächen durch kohlenstoffhaltige Spezies, die bei der Oxidation organischer Reduktionsmittel entstehen [351]. REM-Untersuchungen zeigten, dass die dunklen, auf den Templaten abgeschiedenen Flecken aus lokalen Nukleationsereignissen hervorgegangen, inselförmige Pt-Strukturen darstellen (Abb. 5.30 a,b). Oberhalb der Templatoberfläche entstanden blumenkohlartige, hemisphärische Kappen (Abb. 5.30 c), während entlang der Poren Drähte in das Templat hineinwuchsen (Abb. 5.30 d). Das starke Anwachsen der Inhomogenität mit steigender Filmdicke ist ein ungünstiges Charakteristikum dieses Abscheidungsbad bezüglich der Nanoröhrensynthese. Jedoch kann die stromlose Herstellung intensiv aufgerauter Metallfilme aus katalytischer Sicht sehr interessant sein [190].

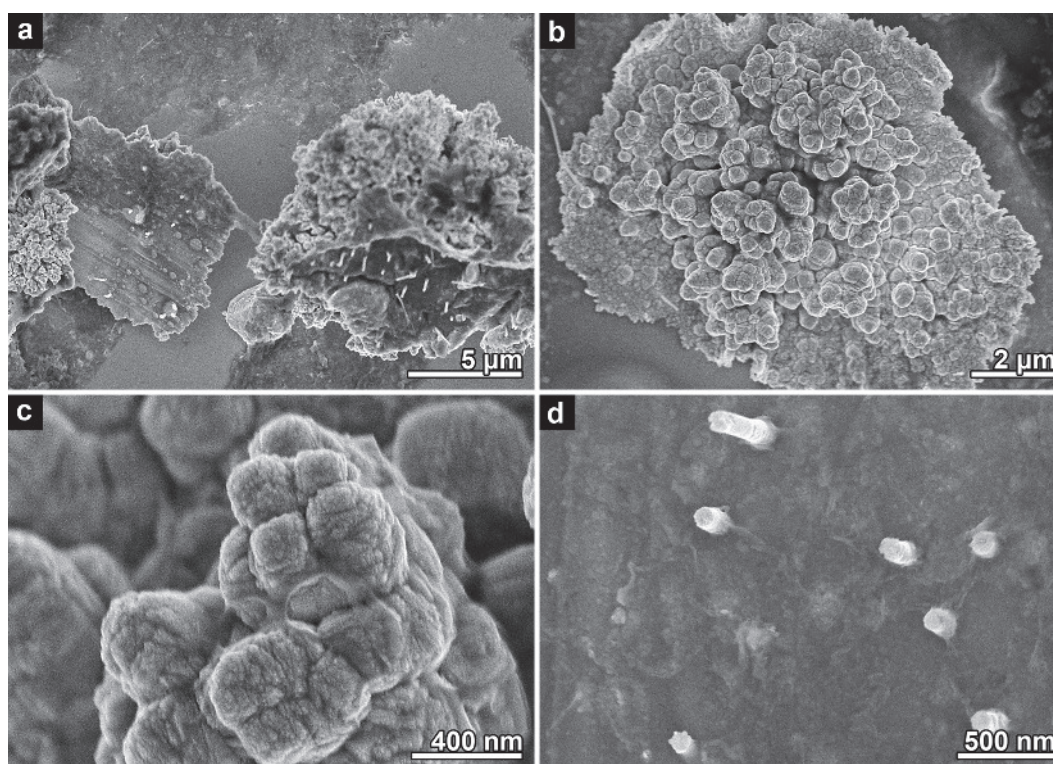


Abbildung 5.30.: REM-Aufnahmen der im System $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Formaldehyd auf PC-Templaten abgeschiedenen Strukturen. (a,b) Kappenförmige Abscheidungen. (c) Vergrößerte Aufnahme der rauen, templatabgewandten Oberfläche einer Kappe. (d) Auf der Unterseite der Kappen befindliche Ansätze von Nanodrähten.

Die äußerst geringe Nukleationsdichte konnte auch durch Aktivierung mit Pt nicht genügend verbessert werden, um zu homogenen Filmen und Nanoröhren zu gelangen. Zur Erhöhung der Reaktionsrate und zur Begünstigung der Nukleation wurde der pH-Wert des Abscheidungsbad mit NaOH auf 12.5 erhöht. Dies führte zu Beginn der Reaktion zu einer gleichmäßigen Metallisierung der Template, jedoch wurde gleichzeitig die Badstabilität deutlich herabgesetzt. Nach Reaktionsbeginn bildete sich an der Lösungs-Luft-Grenzfläche ein grauer, glänzender Film, am Ende der Reaktionszeit von 21 h war die Lösung vollständig zu einer dunkelgrauen Suspension zerfallen. In REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass

sich neben einem sehr gleichmäßigen, durch heterogen katalysierte Nukleation gebildeten Metallfilm auch zahlreiche, durch homogene Nukleation oder Nukleation an der Luft-Grenzfläche entstandene Partikel auf der Templatoberfläche abgelagert haben (Abb. 5.31).

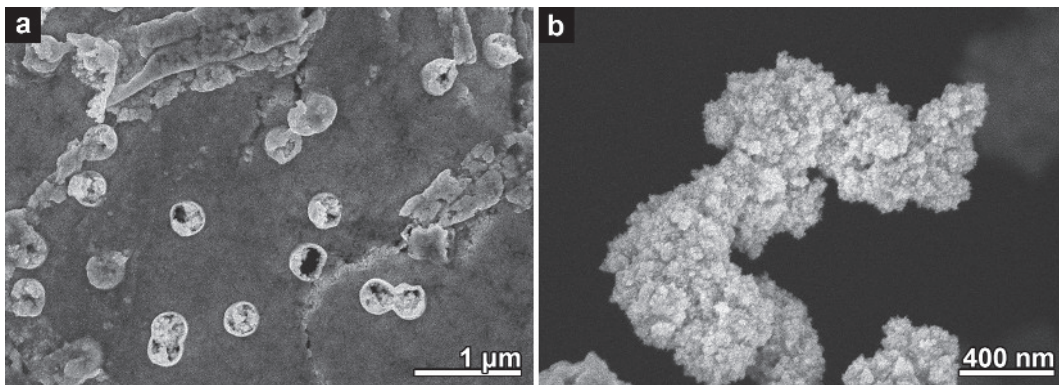


Abbildung 5.31.: REM-Aufnahmen der im System $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Formaldehyd unter pH-Erhöhung abgeschiedenen Nanostrukturen. (a) Durch homogene Nukleation teilweise verschlossene Nanoröhrenöffnungen. (b) Vergrößerte Aufnahme eines irregulär geformten, durch unerwünschte Nukleation erzeugten Partikels. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012), 578-584]. Copyright (2012): The Surface Science Society of Japan.

Abscheidung mit Ameisensäure

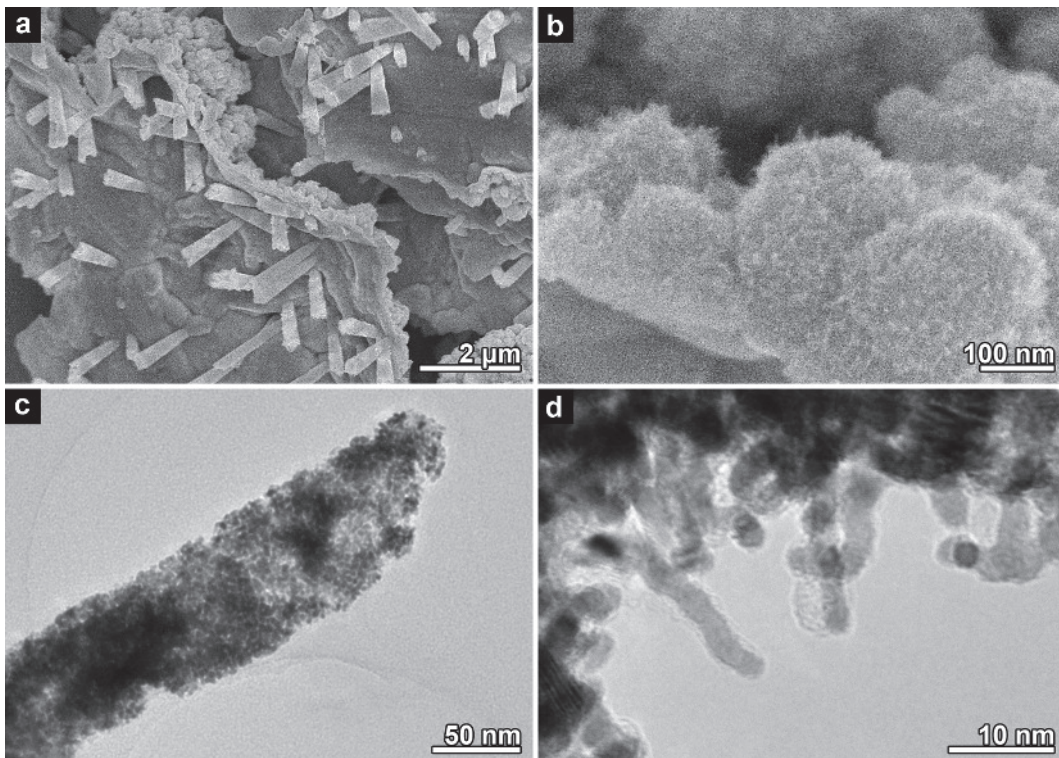


Abbildung 5.32.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der im System $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Ameisensäure abgeschiedenen Nanostrukturen. (a) REM-Aufnahme des Oberflächenfilms mit Ansätzen von Nanoröhren. (b) REM-Aufnahme des templatabgewandten, faserigen Oberflächenfilms. (c) TEM-Aufnahme eines Nanoröhren-Fragments. (d) TEM-Aufnahme der faserförmigen Auswüchse.

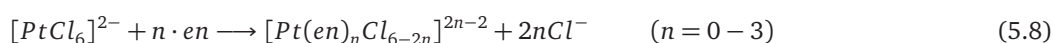
Da im System $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Formaldehyd die Kriterien der Metastabilität, der Oberflächenselektivität und der Filmhomogenität nicht gemeinsam erfüllt werden konnten, wurde auf die bekannte Kombination des Pt-Präkursors mit Ameisen-

säure zurückgegriffen [31, 257, 348, 349]. Attraktiv an diesem System ist die Neigung zur Ausbildung nadelförmiger, hochoberflächiger Pt-Filme, die als effektive und langlebige, ungeträgerte Brennstoffzellkatalysatoren eingesetzt werden konnten [257]. Die Tatsache, dass Nanoröhren eine besonders geeignete Gestalt ungeträgerter Katalysatoren darstellen, die über große spezifische Oberflächen und effektive Diffusionspfade verfügt [221], begründete zusätzliches Interesse an einem Übertrag dieser Abscheidungsreaktion auf ionenspurgeätzte Polymere.

Mit der in der Literatur eingesetzten Abscheidungslösung (3.0 mM H_2PtCl_6 in Wasser : Ameisensäure = 20 : 1 [348]) konnten keine templatdurchgängigen Nanoröhren erhalten werden. Zwar bildeten sich Ansätze von Röhren, aber die Porenöffnungen wurden schnell von dem sich bildenden Pt-Film überwuchert (Abb. 5.32 a,b). Entsprechend des bekannten Wachstumsmechanismus, der von sphärischen Nanopartikeln ausgeht, aus denen im weiteren Verlauf durch anisotropes Wachstum entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse die nadelförmigen Pt-Strukturen hervorgehen [348], wurden im Templatinneren Röhrenfragmente gefunden, die weitgehend aus isotropen Partikeln bestanden (Abb. 5.32 c), während auf dem Oberflächenfilm zahlreiche Pt-Fasern gefunden wurden (Abb. 5.32 d). Auch eine Variation der Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Ameisensäurekonzentration, Anwesenheit anderer Halogenide) führte nicht zur zuverlässigen Abscheidung von aufgerauten Pt-Nanoröhren.

Abscheidung mit Hydrazin

Aufgrund der Probleme, die bei der Verwendung organischer Reduktionsmittel auftraten, wurde ein neues metastabiles Redoxpaar gesucht. Dazu wurde neben der Hexachloroplatinsäure als Pt-Standardpräkursor das zur Abscheidung reiner Pt-Filme übliche Reduktionsmittel Hydrazin eingesetzt, das auf Pt-Oberflächen effektiv oxidiert wird [179]. Da die beiden Komponenten spontan miteinander reagierten, musste die Oxidationskraft des Pt(IV) durch Komplexbildung reduziert werden. Dies gelang mit dem Chelatliganden Ethylendiamin (en), der sich mit dem oktaedrisch koordinierten Metallzentrum in variabler Stöchiometrie verbinden kann (Gl. 5.8) und sowohl Metastabilität als auch die gewünschte Reaktivität sicherstellte. Maximal können alle sechs Bindungsstellen von 3 Äquivalenten en eingenommen werden, aber auch Komplexe mit einem oder zwei Ligandmolekülen sind möglich [234]. Nach dem Ligandenaustausch änderte sich die Farbe des orangegelben Hexachloroplatinats zu einem Gelb, dessen Intensität mit steigendem en-Gehalt abnahm. Diese Farbänderung steht in Einklang mit einer größeren Aufspaltung der Grenz-Energieniveaus durch den stärkeren Liganden en, die zu einer Verschiebung der Anregungsenergie in Richtung des Ultravioletten führt.



In den Abscheidungsbadern (7.8 mM H_2PtCl_6 , 0.25 M N_2H_4) nahm die Reaktivität mit steigendem en-Gehalt ab. Während die Anwesenheit von weniger als 2 Äquivalenten en zu instabilen Lösungen führte, wurde bei 3 oder mehr Äquivalenten die Reaktion vollständig unterdrückt. Der relativ starke Chelatligand en führt mit zunehmender Substitution des Chlorids zu einer steigenden thermodynamischen Stabilität des Komplexes. Weiterhin ist es möglich, dass der Elektronentransfer zum Pt(IV)-Zentrum durch die im Vergleich zum Chlorid sperrigeren organischen Liganden kinetisch gehemmt wird. Mittlere Werte - für die gezeigten Experimente wurden 2.4 Äquivalente en verwendet - erlaubten die nanoskalig homogene Abscheidung von Pt-Filmen und die Herstellung von Pt-Nanoröhren bei Raumtemperatur. Die Abscheidung erfolgte unter Verblassen der zunächst hellgelben Farbe der Lösung, Gasentwicklung und einer Farbänderung der Template von braungrau über dunkelgrau nach schwarz. Bei fortgeschrittenen Reaktionszeiten bildete sich auf der Templatoberfläche ein grauer, glänzender Metallfilm. Typische Abscheidungszeiten für die unten gezeigten Strukturen befinden sich im Bereich eines Tages.

Durch die Reaktion konnten Nanoröhren von einem Durchmesser von minimal 120 nm (Abb. 5.33 a) erhalten werden. Größere Röhren mit höherer Wandstärke zeigten eine gute mechanische Stabilität und konnten ohne Beschädigung aus dem Templat befreit werden (Abb. 5.33 b). Für die erfolgreiche Abscheidung war eine Mehrfachaktivierung erforderlich (siehe Kapitel 4.1.2), die trotzdem nur zu einer begrenzten Pt-Nukleationsdichte führte. Aus den einzelnen Nukleationsereignissen gingen kappenförmige Abscheidungen hervor; die in den templat zugewandten Kappenmitten häufig aufgefundenen Vertiefungen sind vermutlich auf aufgelöste Ag-Keime zurückzuführen (siehe Kapitel 4.1.2). Nach ausreichend langen Reaktionszeiten konnten auch Drahtstrukturen erhalten werden (Abb. 5.33 c,d).

Wie die TEM-Messung ergab, bestanden die abgeschiedenen Filme aus kleinen, aggregierten Nanopartikeln (< 5 nm, Abb. 5.33 d). Das Pulverdiffraktogramm templateingebetteter Nanoröhren konnte ausschließlich mit elementarem Pt erklärt werden und bestätigte damit die erwartete Phasenzusammensetzung (Abb. 5.34).

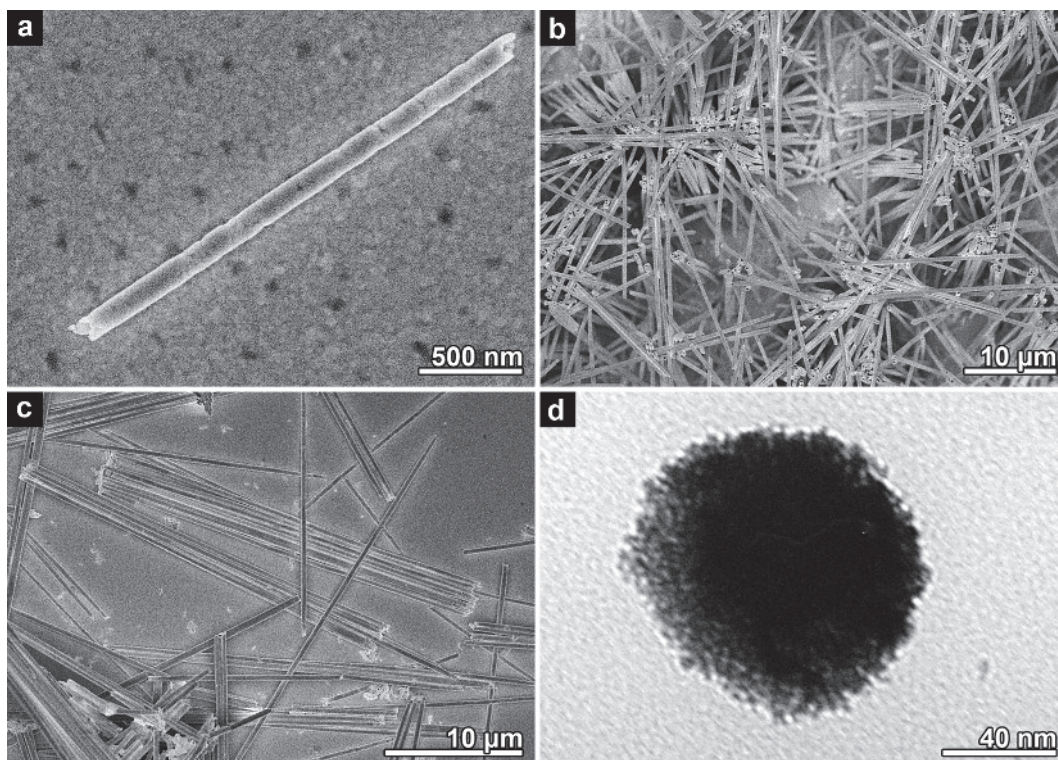


Abbildung 5.33.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen stromlos abgeschiedener Pt-Nanostrukturen. **(a)** REM-Bild eines schmalen Nanoröhrenfragments. **(b)** REM-Aufnahme eines freistehenden Nanoröhrenfelds. **(c)** REM-Aufnahme drahtartiger Nanostrukturen. **(d)** TEM-Aufnahme eines etwa 100 nm durchmessenden Pt-Nanodrahts. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

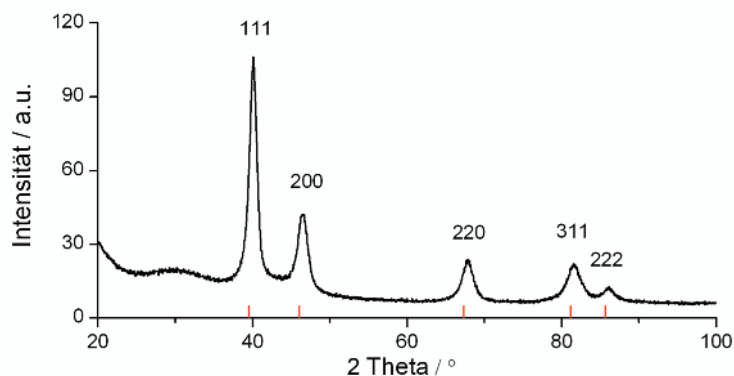


Abbildung 5.34.: Indiziertes Diffraktogramm templateeingebetteter Pt-Nanoröhren sowie die Reflexpositionen der Referenz (elementares, kubisch flächenzentriertes Pt). Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Im Gegensatz zu den anderen stromlosen Abscheidungen zeigte sich häufig eine unvollständige oder verzögerte Metallisierung der äußeren Templatoberfläche. So ist in Abb. 5.35 ein Templat in Aufsicht gezeigt, bei dem sich in den Poren schon Röhren ausgebildet haben, dessen Oberfläche aber noch nicht geschlossen mit einem Pt-Film bedeckt ist. Dieses Verhalten ist unüblich, da die äußere Templatoberfläche die am besten zugängliche Abscheidungsregion darstellt, die die höchsten Reaktandenkonzentrationen und damit in der Regel die größte Abscheidungsgeschwindigkeit aufweist. Da hingegen die Reaktionsprodukte in den Poren angereichert werden, kann eine dort beschleunigt stattfindende Abscheidung auf ein sekundäres, *in situ* gebildetes Reduktionsmittel zurückgeführt werden. Eine mögliche Erklärung wäre die Entstehung von elementarem Wasserstoff (entweder durch die katalytische Zersetzung von N_2H_4 [270] oder die Reduktion

von Protonen), der auf Pt ein sehr wirksames Reduktionsmittel darstellt und die Abscheidung im Templatinnern fördern könnte.

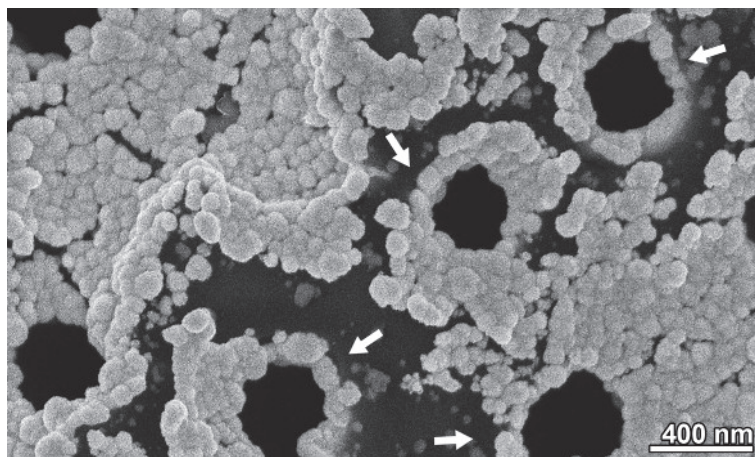


Abbildung 5.35.: REM-Bild der partiell mit Pt beschichteten Oberfläche eines PC-Templats. Die bereits vollständig ausgebildeten Wände von Nanoröhren sind mit Pfeilen markiert. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

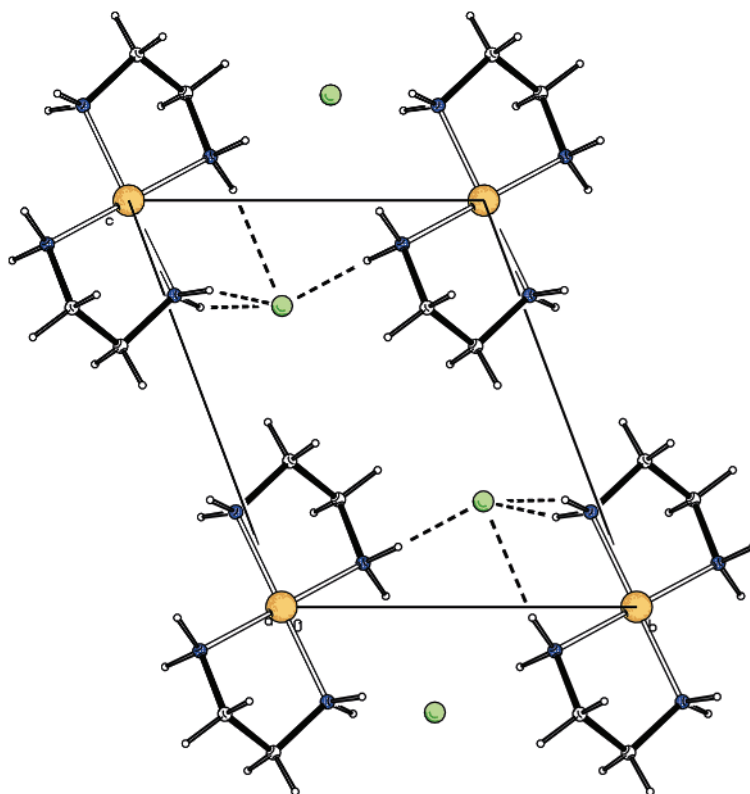


Abbildung 5.36.: Kristallstruktur der aus gebrauchten Pt-Abscheidungsbadern erhaltenen Verbindung $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ betrachtet entlang der kristallographischen a-Achse. Wasserstoffbrücken innerhalb der markierten Elementarzelle sind durch gestrichelte Linien markiert. (Weiß (klein): Wasserstoff, Weiß (groß): Kohlenstoff, Blau: Stickstoff, Grün: Chlor, Gelbbraun: Platin). Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Mit zunehmender Reaktionszeit wurden die Bäder farblos, während sich die Abscheidungsrate deutlich verringerte. Der Farbumschlag kann auf die vollständige Umsetzung der vorhandenen Pt(IV)-Komplexe zurückgeführt werden. Da Pt

auch stabile Komplexe der Oxidationsstufe 2 bildet, stellen teilreduzierte Pt-Verbindungen ein mögliches Nebenprodukt zum elementaren Pt dar. Um diese Frage zu klären, wurden genutzte und vollständig entfärbte Abscheidungsbadern konzentriert und daraus Einkristalle gewonnen, die als das bekannte $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ [352] identifiziert werden konnten (Abb. 5.36). Das dominante Strukturmotiv dieser Verbindung ist der Bis(ethylen-diamin)platin(II)-Komplex, in dem das Metallzentrum planar-quadratisch von vier Aminstickstoffen umgeben ist. Dieser Komplex ist entlang der kristallographischen a-Achse gestapelt. Aufgrund der Bevorzugung der quadratischen Geometrie (siehe Abb. 5.23) unter Bindungsbildung zum Chelatliganden befinden sich die Chlorid-Gegenionen nicht am Metallzentrum, sondern werden lediglich über Wasserstoffbrücken gebunden.

Abb. 5.37 fasst die oben genannten Beobachtungen zu den Pt-Komplexen, der Pt-Nukleation und den Redoxvorgängen zu einem nichtstöchiometrischen Reaktionsschema zusammen. Die zu Grunde liegende stromlose Pt-Abscheidung basiert auf der gezielten Einstellung der Oxidationskraft des Metallkations durch die Bildung von Komplexen variabler Stöchiometrie und konnte auf das chemisch sensible Polymer Polycarbonat angewandt werden.

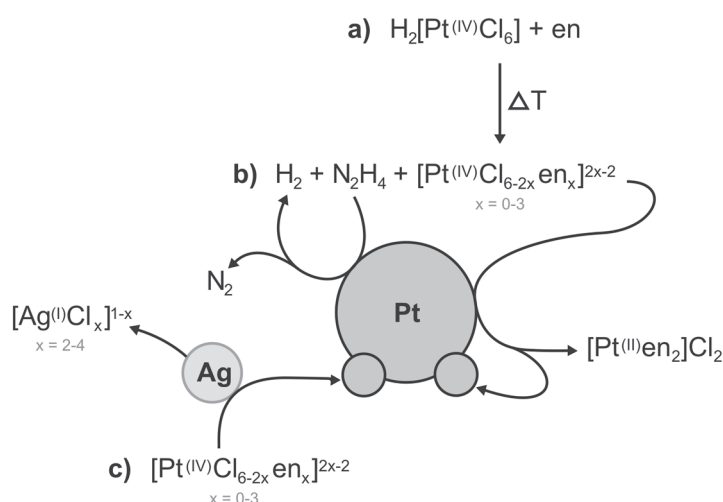


Abbildung 5.37.: Vorgeschlagenes, nichtstöchiometrisches Reaktionsschema zur entwickelten Pt-Abscheidung, das die Umsetzung relevanter Spezies während (a) dem Ligandenaustausch, (b) der Abscheidungsreaktion und (c) der Auflösung der Ag-Keime zusammenfasst. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

5.5.2 Herstellung binärer Pt-Ru-Nanoröhren

Aufgrund der privilegierten Rolle des Pt in der Brennstoffzellenkatalyse und des vielversprechenden Einsatzes von Pt-Nanoröhren in der Alkoholorxidation [15, 62, 217] - diese Strukturen wurden durch Austauschreaktionen [15, 62] oder elektrochemische Reduktion [217] erhalten - sollten die stromlos abgeschiedenen Nanoröhren in der Methanolorxidation eingesetzt werden. Allerdings wird die Aktivität reinmetallischer Pt-Katalysatoren durch die Vergiftung mit oxidierten kohlenstoffhaltigen Spezies herabgesetzt. Im System Pt-Methanol wurden CO und organische Fragmente wie z.B. Formylgruppen als diese identifiziert [261]. Zur Steigerung der Leistungsfähigkeit wird Pt daher oft mit anderen Metallen wie Sn [124] oder Ru [353] kombiniert. Sehr häufig wird in bimetalischen Katalysatoren Ru eingesetzt, da es Pt von vergiftendem CO befreit und die Effektivität Pt-basierter Methanolorxidationskatalysatoren deutlich erhöht [219, 261]. Daher wurden chemische Methoden gesucht, um unter Einbezug der im vorigen Kapitel dargestellten stromlosen Pt-Abscheidung zu Pt-Ru-Nanoröhrenkatalysatoren zu gelangen.

Zunächst stand mit der in dieser Arbeit entwickelten Ru-Abscheidung (siehe Kapitel 5.1) eine Methode zur Verfügung, mit der bimetalische Nanoröhren synthetisiert werden konnten. Dazu wurden die Template nach Abscheidung von Pt-Nanoröhren als Substrate für eine konsekutiv durchgeführte, stromlose Ru-Abscheidung verwendet. Da die Röhren während der zweiten Reaktion noch eingebettet waren, fand die Ru-Abscheidung nur auf deren Innenseiten statt. Die Reaktionsbedingungen wurden so angepasst, dass nur eine kleine Menge kokatalytisch wirksamer Ru-Partikel abgeschieden wurde (80 °C, 10 min). Die Morphologie der Pt-Nanoröhren änderte sich durch die Modifikation mit Ru kaum (Abb. 5.38 a,b). Allerdings zeigten TEM-Bilder flockenartige Strukturen und kontrastärmere Partikel auf den Nanoröhren-Innenseiten, die als mögliche Ru-Abscheidungen in Frage kommen (Abb. 5.38 c). Mit EDX konnten kleine Mengen an Ru nachgewiesen werden (Abb. 5.38 d).

Als zweite Methode wurde die Spontanabscheidung von Ru [354, 355] auf Pt-Nanoröhren gewählt. Diese Reaktionsklasse macht sich die konstruktive Wechselwirkung zwischen einem metallischen Adsorbat und einer aus einem zweiten Metall bestehenden Oberfläche zu Nutze und führt beim Eintauchen von Pt-Oberflächen in eine Ru(III)-Lösung zur Bedeckung mit einer Submonolage Ru [354, 355], welches vermutlich in Form eines Ru(II)-Oxids vorliegt. Dieser Vorgang geschieht spontan, was die Anbringung eines kathodischen Potentials unnötig macht und ihn damit neben der besonderen Stabilität der erhaltenen Ru-Schicht von einer Unterpotentialabscheidung unterscheidet [354, 355]. Da für die Chemisorption des Ru Pt-Oberflächenatome benötigt werden, terminiert sich die Reaktion nach dem schnellen Erreichen einer Gleichgewichtsbedeckung selbst. Für die hier eingesetzte Spontanabscheidung wurden Pt-Nanoröhren für 5 min mit einer zwei Wochen gelagerten Lösung von 5 mM RuCl_3 in 0.1 M H_2SO_4 benetzt und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Lagerung dient der Sicherstellung definierter Ru-Komplexe in der Lösung, da dort Ligandenaustausch- und Redoxreaktionen stattfinden können [355]. Entsprechend der bekannten Reaktivität fand keine Veränderung der Nanoröhrenmorphologie statt (Abb. 5.39 a). Aufgrund des im Vergleich zu Pt vernachlässigbaren Ru-Gehalts konnte mit EDX zudem kein Ru nachgewiesen werden (Abb. 5.40 b).

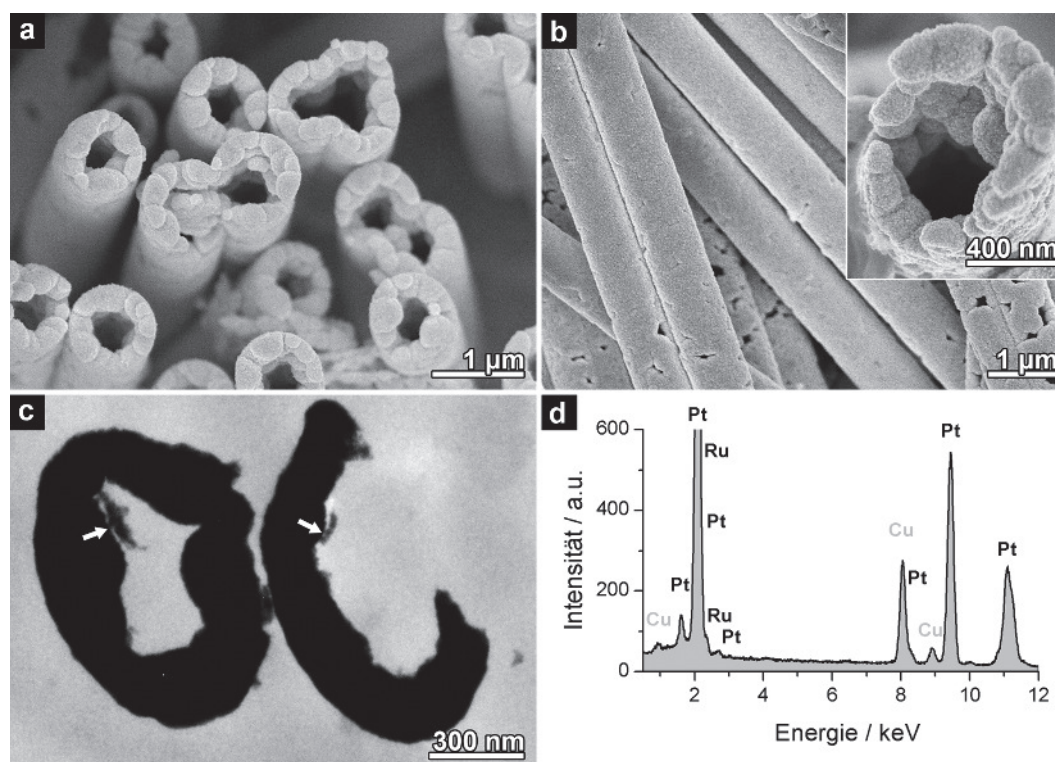


Abbildung 5.38.: Charakterisierung der durch konsequente stromlose Metallisierung erhaltenen Pt-Ru-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme der Pt-Vorläuferstrukturen. (b) REM-Aufnahme der Pt-Ru-Nanoröhren. (c) TEM-Aufnahme der Pt-Ru-Nanoröhren. Flockenartige, vermutlich aus Ru bestehende Abscheidungen auf der Innenseite der Röhren sind mit Pfeilen markiert. (d) EDX-Spektrum der Pt-Ru-Nanoröhren. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, *J. Mater. Chem.* 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

In einer dritten Variante wurde ein stromloses Abscheidungsbad mit dem Ziel einer simultanen Pt-Ru-Abscheidung hergestellt. Dazu wurden entsprechend der Prozeduren für die stromlosen Pt- und Ru-Abscheidungen zwei Teillösungen hergestellt, eine rote Ru(II)-Hydrazin-Lösung (erhalten durch Kochen von RuCl_3 in Hydrazinlösung) und eine Pt(IV)-Ethyldiamin-Lösung (erhalten durch Kochen von H_2PtCl_6 mit en). Beide Lösungen wurden auf Raumtemperatur abgekühlt und vermischt. Die finale, schmutzig-rosafarbene Lösung besaß eine Endkonzentration an Ru von 2.0 mM, an Pt von 7.8 mM und an N_2H_4 von 0.28 M. Im Vergleich zum stromlosen Pt-Bad wurde durch den Ru-Zusatz eine stark beschleunigte Abscheidung bewirkt, und eine Trübung und Dunkelfärbung des Bads nach der Abscheidungszeit von 15 min zeigte homogene Nukleation an. Die Reaktivität des gemischten Abscheidungsbad wuch deutlich von den Aktivitäten der reinmetallischen Abscheidungsbad ab, obwohl beide dasselbe Reduktionsmittel beinhalteten (Ru: Reaktion erst bei erhöhter Temperatur in stark basischer Umgebung, Pt: langsame Abscheidung und stabile Bäder bei Raumtemperatur).

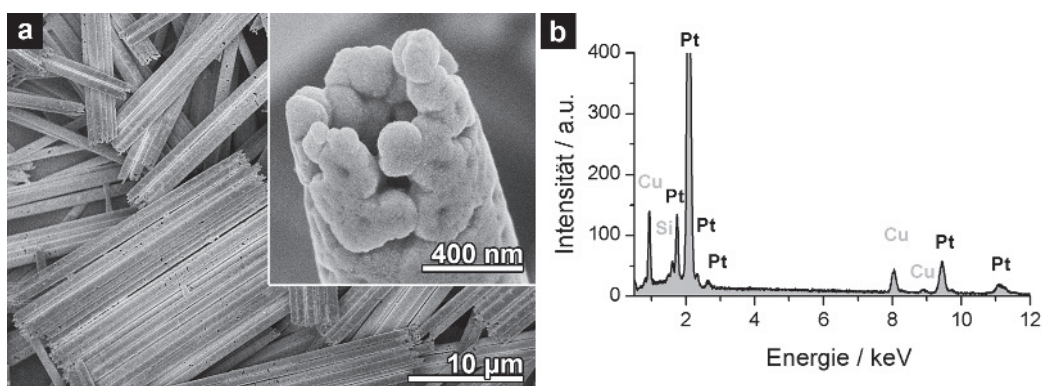


Abbildung 5.39.: Charakterisierung der durch spontane Ru-Abscheidung auf Pt-Nanoröhren erhaltenen Nanostrukturen. (a) REM-Aufnahme der Nanoröhren. (b) EDX-Spektrum der Nanoröhren. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Bei der Kombination zweier Abscheidungslösungen wird die Gesamtreaktivität in der Regel nicht durch Superposition der Einzelreaktivitäten erhalten, sondern durch alle Parameter des modifizierten Systems neu bestimmt. Aus mechanistischer Sicht ist dieses Verhalten einleuchtend, da durch die Einbringung eines zweiten Metalls deutliche Änderungen an den Teilprozessen der stromlosen Abscheidung zu erwarten sind. So ist die katalytische Oxidation des Reduktionsmittels auf der Oberfläche stromlos erzeugter Metallfilme stark von deren Zusammensetzung abhängig [185], ebenso wie die Reduktion der Metallkomplexe. Auch die Morphologie des abgeschiedenen Materials, die durch die Integration der reduzierten Metallatome in bestehende Partikel bzw. die Bildung neuer Nukleationskeime geprägt wird, ist stark elementabhängig. Weiterhin können in binären Systemen Nebenreaktionen zwischen den einzelnen Komponenten stattfinden (z.B. die oben genannte spontane Abscheidung [354, 355] oder Redoxreaktionen zwischen Metallkomplexen), die in einzelmetallischen Abscheidungen nicht möglich sind.

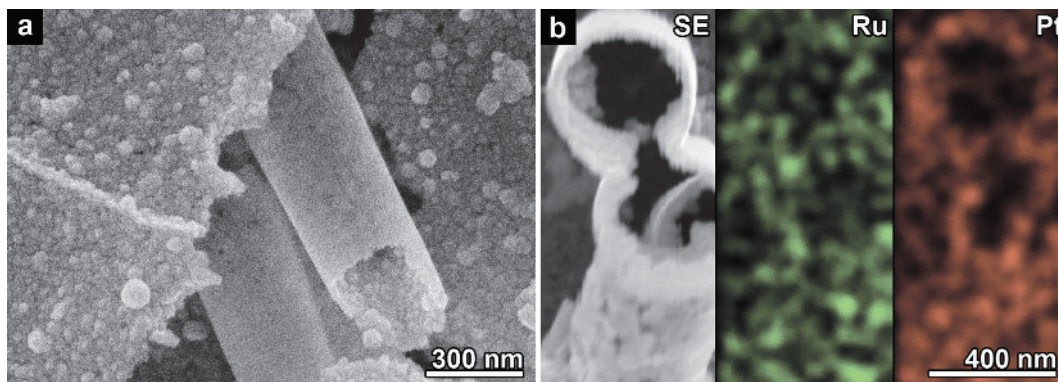


Abbildung 5.40.: Charakterisierung der durch simultane stromlose Pt-Ru-Abscheidung erhaltenen Nanostrukturen. (a) REM-Aufnahme der Nanoröhren. (b) EDX-Übersicht der Nanoröhren mit Sekundärelektronenbild (SE) sowie der dazugehörigen Pt- und Ru-Verteilung. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

REM-Aufnahmen der durch simultane stromfreie Pt-Ru-Abscheidung erhaltenen Nanoröhren sind in Abb. 5.40 a zu sehen. Im Vergleich zu den in identisch aktivierten Templaten erhaltenen Pt-Nanoröhren (vgl. Abb. 4.10 c) sind die Wände der Strukturen dünner und gleichmäßiger, was auf eine höhere Nukleationsdichte des gemischten Abscheidungssystems schließen lässt. Eine verstärkte Nukleation - sowohl auf katalytisch aktiven Oberflächen als auch homogen in der Lösung - bei gleichzeitiger Steigerung der Abscheidungsrate entspricht dem schon an anderen Stellen gefundenen, gegenläufigen Zusammenhang zwischen Reaktivität und Selektivität. Im Zuge der REM-Untersuchung der Pt-Ru-Nanoröhren wurden EDX-Übersichten angefertigt (Abb. 5.40 b). Die Röhren bestanden diesen Ergebnissen entsprechend nicht aus einem homogenen Material, sondern aus einer Mischung von Pt- und Ru-reichen Partikeln. Eine getrennte Abscheidung von Pt- und Ru-Partikeln durch die chemische Reduktion einer gemischten Prekursorlösung wurde auch in anderen Experimenten beobachtet [356].

5.5.3 Anwendung der Pt- und Pt-Ru-Nanoröhren in der Methanoloxidation

Da alle hier eingesetzten Nanoröhrenkatalysatoren in identisch geätzten Templaten synthetisiert wurden, gleichen sich ihre Außenabmessungen (etwa 450 nm Durchmesser an den Röhrenöffnungen und 900 nm in den Röhrenmitten). Zusätzlich wurden die für den Versuch mit reinmetallischen Pt-Nanoröhren eingesetzten Strukturen (Abb. 5.38 a) ebenfalls für die spontane Bedeckung mit Ru und die konsekutive stromlose Ru-Abscheidung verwendet, weswegen sich die Morphologie dieser Systeme stark ähnelte. Die durch simultane stromfreie Abscheidung erhaltenen Pt-Ru-Nanoröhren besaßen eine geringere Wandstärke von etwa 50 nm und waren stärker fragmentiert (Abb. 5.40 a). Dennoch ist anzunehmen, dass die Aktivitätsunterschiede der Pt- bzw. Pt-Ru-Nanoröhren hauptsächlich auf den unterschiedlichen Ru-Gehalt und die abweichende Ru-Verteilung und nicht auf die nur gering abweichende Produktmorphologie zurückzuführen sind. Abb. 5.41 fasst zur Übersicht noch einmal die verschiedenen Katalysatorsysteme sowie ihre Herstellung zusammen.

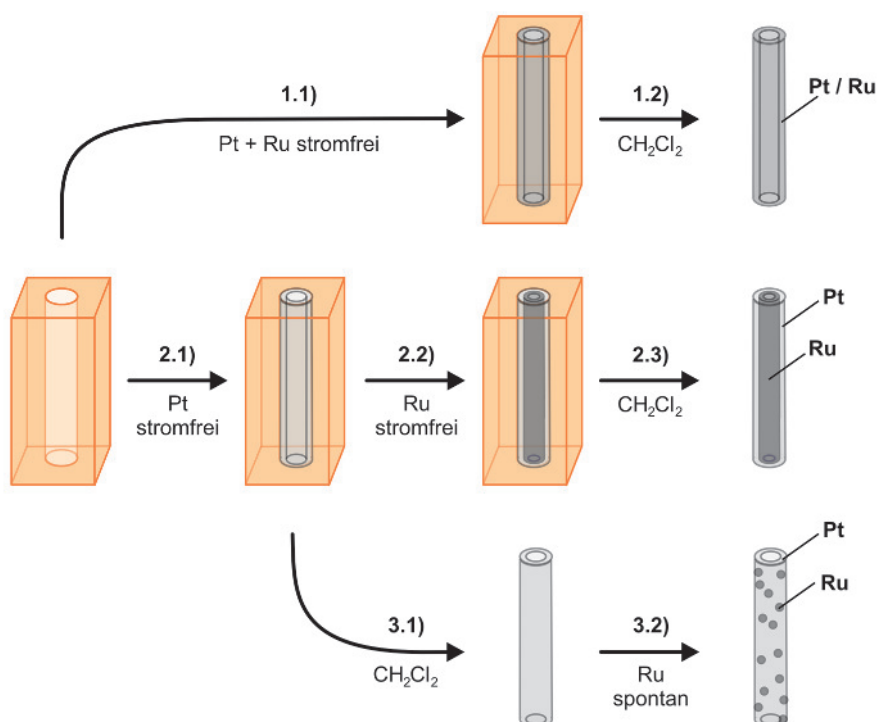


Abbildung 5.41.: Schema der Herstellung der drei gemischtmetallischen Pt-Ru-Nanoröhrenkatalysatoren (CH_2Cl_2 steht für Templatauflösungsschritte mit Dichlormethan). Route 1 nutzt die simultane, Route 2 die konsekutive stromlose Abscheidung der beiden Metalle, während in Route 3 vorsynthetisierte und templatbefreite Pt-Nanoröhren durch Spontanabscheidung mit Ru beschichtet werden. Es wurden Katalysatoren erhalten, die aus einer Mischung Pt- und Ru-reicher Partikel aufgebaut waren (Route 1), die eine Schichtstruktur mit einer innenseitenmodifizierten Pt-Schale aufwiesen (Route 2) und die oberflächlich mit einer sehr geringen Menge Ru dotiert waren (Route 3) (siehe Kapitel 5.5.2).

Für alle cyclovoltammetrischen Messungen wurde ein oberes Umkehrpotential von 0.5 V (vs. Ag|AgCl) gewählt, um die Auflösung des im Vergleich zu Pt weniger edlen Ru zu vermeiden. Das untere Umkehrpotential betrug stets -0.23 V (vs. Ag|AgCl), die Scanrate 30 mVs^{-1} . Die in den Schaubildern gezeigten Potentiale wurden in die Skala der Standardwasserstoffelektrode (SHE) umgerechnet. Alle Ströme wurden auf die elektrochemisch aktive Pt-Oberfläche normiert, die durch die in der Wasserstoffdesorption geflossene Ladungsmenge berechnet wurde (Annahme: $210 \mu\text{C pro cm}^2$ [305]). Als Elektrolyt kam 0.1 M HClO_4 mit einem Methanolgehalt von 0.1 M oder 1 M zum Einsatz. Die elektrokatalytische Aktivität der Katalysatoren wurde anhand zweier Größen verglichen: Das Anfangspotential der Methanoloxidation (definiert durch das Potential, bei dem 5% des Oxidationsstroms des Potentials von 0.7 V (vs. SHE) erreicht wird) sowie die Stromdichte beim willkürlich gewählten Potential von 0.7 V (vs. SHE).

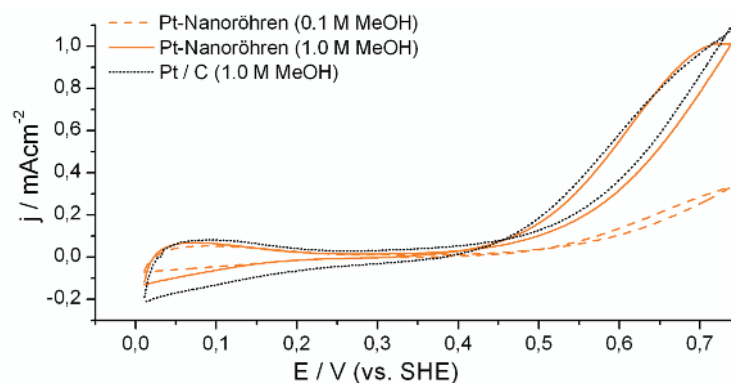


Abbildung 5.42.: CV-Charakterisierung der Pt-Nanoröhren und eines kohlenstoffgetragerten Pt-Referenzkatalysators in methanolhaltigem Elektrolyten. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

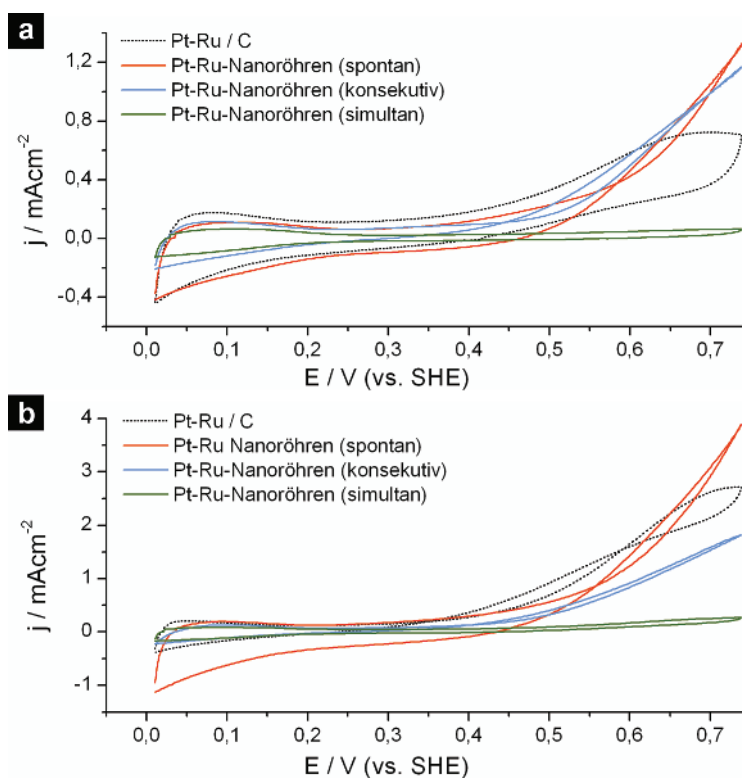


Abbildung 5.43.: CV-Charakterisierung der Pt-Ru-Katalysatoren in Elektrolyten mit **(a)** 0.1 M MeOH und **(b)** 1 M MeOH. Neben den drei Nanoröhrensystemen wurde ein kohlenstoffgetragener Pt-Ru-Referenzkatalysator eingesetzt. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth und W. Ensinger, J. Mater. Chem. 21 (2011), 6286-6291]. Reproduziert mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Zunächst wurden Cyclovoltammogramme der Pt-Nanoröhren und eines kohlenstoffgetragerten Pt-Referenzkatalysators von Quintech aufgenommen (Abb. 5.42). Mit ähnlichen Anfangspotentialen und Stromdichten bei einer MeOH-Konzentration von 1 M wiesen die beiden Katalysatoren eine vergleichbare Aktivität auf (siehe Tab. 5.5).

Durch den Zusatz von Ru wurde das elektrochemische Verhalten der Nanoröhrenkatalysatoren deutlich verändert (Abb. 5.43). Zum Vergleich wurde ein kohlenstoffgetragener Pt-Ru-Referenzkatalysator von Alfa Aesar herangezogen.

Im Gegensatz zu den anderen hier eingesetzten bimetallic Systemen waren die Stromdichten der simultan abgeschiedenen Pt-Ru-Nanoröhren gegenüber den reinmetallischen Pt-Nanoröhren deutlich verringert (Tab. 5.5). Die Region der Wasserstoffadsorption und -desorption dieses Nanoröhrenkatalysators wurde hingegen nicht merklich verändert.

Da Methanol auf Ru-Oberflächen nur schlecht oxidiert wird [261, 353], dieses Metall aber wie Pt Wasserstoffadsorbate ausbildet [261], stünde das gefundene elektrochemische Verhalten in Einklang mit einem hohen Ru-Gehalt der Nanoröhrenoberfläche.

Für die stromfrei mit Ru dekorierten Pt-Nanoröhren wurden hohe Stromdichten erhalten, die in 0.1 M Methanol diejenigen des Referenzkatalysators übertrafen (Tab. 5.5). Dies ist bemerkenswert, da in diesem Verfahren keine Legierungskatalysatoren erhalten, sondern die Pt-Nanoröhren lediglich auf ihrer Innenseite mit Ru-Partikeln modifiziert wurden. Die beiden Mechanismen, die üblicherweise für die kokatalytische Wirkung von Ru verantwortlich gemacht werden, haben Systeme als Grundlage, in denen Pt- und Ru-Atome direkt benachbart vorliegen: (i) Bifunktionaler Mechanismus. Auf dem weniger edlen Ru bilden sich durch Wasseraktivierung bei weniger positiven Potentialen leichter Oberflächenhydroxide, die mit auf benachbarten Pt-Atomen gebundenen organischen Intermediaten abreagieren und damit den Vergiftungseffekt durch CO und vergleichbare Spezies reduzieren [219, 261, 353, 357]. (ii) Elektronische Effekte. Durch die Legierung mit Ru [219, 353] oder durch die Spannungen, die bei Kern-Hülle-Strukturen durch die unterschiedlichen Atomradien verursacht werden [357], wird die elektronische Struktur des Pt und damit dessen Reaktivität verändert. Die energetische Absenkung des Pt-d-Bands, dessen Elektronenzustände für die Wechselwirkung mit Adsorbaten bedeutsam sind, führt zu einer schwächeren Bindung von CO und reduziert damit den Vergiftungseffekt [219]. Im Fall der konsekutiv stromlos abgeschiedenen Pt-Ru-Nanoröhren wurde trotz der schlechten Durchmischung der beiden Metalle nahezu eine Verdopplung der oxidativen Stromdichte gefunden. Diese Beobachtung wird durch Forschungsergebnisse im Pt-Ru-System gestützt, die zeigen, dass sowohl die Anwesenheit von Ru-Oxiden in schlecht legierten Katalysatoren als auch die Mischung reinmetallischer Pt- und Ru-Partikel zu merklichen Aktivitätssteigerungen gegenüber isoliertem Pt führen [353, 357, 358]. Jedoch zeigt die nur mäßige Verwertung hoher Methanolkonzentrationen (Steigerung der Stromdichte beim Übergang von 0.1 M Methanol zu 1 M Methanol: 50% (konsekutiv abgeschiedene Pt-Ru-Nanoröhren); 330% (Pt-Ru/C)) in Einklang mit bestehenden Ergebnissen [358], dass hohe Eduktkonzentrationen - und damit einhergehend eine größere Belegung der Katalysatoroberfläche mit vergiftenden Spezies - von räumlich getrennten Pt-Ru-Katalysatorsystemen nur schlecht umgesetzt werden können. Dies ging einher mit einem gegenüber den reinmetallischen Pt-Nanoröhren nicht signifikant veränderten Anfangspotential der Methanoloxidation (Tab. 5.5).

Katalysatorsystem	Anfangspotential der MeOH-Oxidation (0.1 M MeOH) / V vs. SHE	Stromdichte bei 0.7 V vs. SHE (0.1 M MeOH) / mAcm ⁻²	Anfangspotential der MeOH-Oxidation (1 M MeOH) / V vs. SHE	Stromdichte bei 0.7 V vs. SHE (1 M MeOH) / mAcm ⁻²
Pt-Nanoröhren	0.45	0.25	0.44	0.79
Pt/C (Quintech, 20% Pt)	-	-	0.43	0.87
Pt-Ru-Nanoröhren (simultan stromlos)	*	0.061	*	0.25
Pt-Ru-Nanoröhren (konsekutiv stromlos)	0.44	1.00	0.42	1.54
Pt-Ru-Nanoröhren (Ru spontan)	0.33	1.01	0.38	2.94
Pt-Ru/C (Alfa Aesar, 20% Pt, 10% Ru)	0.33	0.61	0.37	2.63

* aufgrund der geringen oxidativen Stromdichten wurden die Anfangspotentiale nicht ermittelt

Tabelle 5.5.: Leistungsdaten der in der Methanoloxidation eingesetzten Pt- bzw. Pt-Ru-Katalysatoren.

Die durch Ru-Spontanabscheidung erhaltenen bimetalischen Nanoröhren wiesen bei beiden Methanolkonzentrationen die größten oxidativen Stromdichten aller Katalysatoren auf (Tab. 5.5). Die effektive Methanoloxidation ging mit niedrigen Anfangspotentialen einher, deren Werte mit denen des geträgerten Pt-Ru-Referenzkatalysators vergleichbar waren. Im Fall ungeträgerter Pt-Katalysatoren [221, 359] wie der hier vorgestellten Nanoröhren legt eine Arbeit von Savinova et al. nahe [360], dass Korngrenzen zwischen den einzelnen Nanopartikeln für die gesteigerte Aktivität mitverantwortlich sind. Zusätzlich ist eine Begünstigung der Methanoloxidation durch die gute Verteilung und die hohe intrinsische Aktivität des spontan abgeschiedenen Ru zu erwarten [361].

Zwischenfazit

Wie durch die Herstellung von Pt- und Pt-Ru-Nanoröhren demonstriert wurde, ist die stromlose Metallabscheidung ein vielseitiges Instrument zur Herstellung variabel strukturierter und zusammengesetzter Nanokatalysatoren komplexer

Morphologie. Neben einem gut skalierbaren synthetischen Zugang zu Metallkatalysatoren kann diese Methode auch einen Beitrag zu mechanistischen Fragestellungen leisten. Die hier vorgestellten Nanoröhren konnten die spezifische Aktivität geträgerter Referenzkatalysatoren in der elektrochemischen Methanoloxidation erreichen und teilweise übertreffen. Für die Herstellung größerer Produktmengen und die Implementierung in Brennstoffzellen sollte die Synthese allerdings auf leichter verfügbare Template (z.B. Kohlenstoffmembranen [349], anodisiertes Aluminiumoxid [217] oder Ni-Schwämme [362]) übertragen werden.

5.6 Gruppe-11-Metalle: Kupfer

Metallisches Cu weist beispielsweise mit seiner hervorragenden elektrischen Leitungsfähigkeit, seinen einzigartigen optischen Eigenschaften und seiner einfachen Umsetzung zu multimetallischen oder oxidischen Strukturen eine große Zahl interessanter Charakteristika auf. Dementsprechend werden Cu-Strukturen und deren Derivate in vielfältigen nano- und mikrotechnologischen Anwendungen eingesetzt. So ist die stromfreie Abscheidung von Cu ein vielversprechender Zugang zu hochminiaturisierten integrierten Schaltkreisen [363] oder flexibler Elektronik [188]. Aus kolloidal durch chemische Reduktion erhaltenen Cu-Nanodrähten konnten transparente und flexible Leiterfolien hergestellt werden [364]. Wie auch im Fall der beiden anderen Münzmetalle kommen Cu-Nanostrukturen für plasmonische Anwendungen in Frage und könnten hier die teureren Edelmetalle ersetzen [45, 365, 366]. Allerdings ist dabei die Oxidationstendenz des unedelsten Homologen zu beachten [365]. Die gezielte Oxidation von Cu-Strukturen kann aber auch neue Funktionalitäten zugänglich machen. So wurden mit CuO-Nanodrähten bedeckte Cu-Dendriten in der elektrochemischen Glucose- und Peroxid-Detektion eingesetzt [367], und ein Netzwerk oxidierten Cu-Nanodrähte konnte zur Herstellung eines chemoresistiven Licht-, pH- und Gassensors genutzt werden [368]. Durch Zementation edlerer Metalle auf Cu sind z.B. Pt-Cu-Kern-Hülle-Nanopartikel [369] und nanostrukturierte Ag-Filme [370] zugänglich, die für die Sauerstoffreduktion [369] und SERS [370] geeignet sind. Optimierte stromfreie Cu-Abscheidungen, die die Herstellung metallischer Nanoröhren und ähnlich komplexer Nanostrukturen ermöglichen, stellen daher ein wichtiges synthetisches Instrument dar.

5.6.1 Syntheseoptimierung und Herstellung von Cu-Nanostrukturen

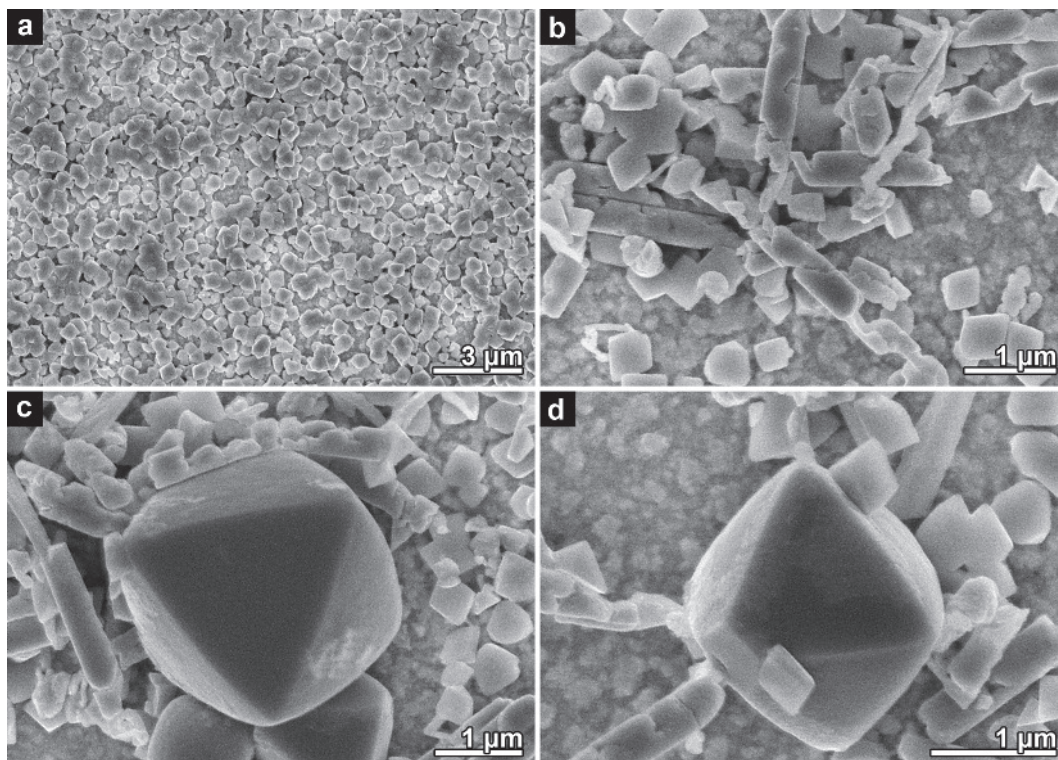


Abbildung 5.44.: REM-Aufnahmen der im System Ethylendiamin-Cu(II)-Formaldehyd abgeschiedenen Cu_2O -Strukturen. (a) Poröser, auf der äußeren Templateoberfläche abgeschiedener Film. (b) Nanodrahtfragmente. (c,d) Größere, meist oktaedrische Partikel.

Zwar konnten Cu-Nanoröhren bereits durch stromfreie Abscheidung aus CuSO_4 -basierten Bädern (Ligand: Tartrat; Reduktionsmittel: Formaldehyd) in ionenspurgeätzten Polymermembranen [154] und AAO-Templaten [114] erhalten werden. Reproduktionen dieser Synthese ergaben aber in Übereinstimmung mit der Literatur hohe Reaktionsraten, die die Ausbildung hochaspektiger Cu-Nanoröhren mit geschlossenen und gleichmäßigen Wänden erschwerten. So wurde von elektrisch leitfähigen Einzelröhren lediglich bis zu einem minimalen Durchmesser von 700 nm berichtet [154]. Daher wurde nach Möglichkeiten zur Optimierung der stromlosen Cu-Abscheidung für Nanomaterialsynthesen gesucht. Ergebnisse dieses Kapitels wurden in zwei Publikationen verwendet [240, 371].

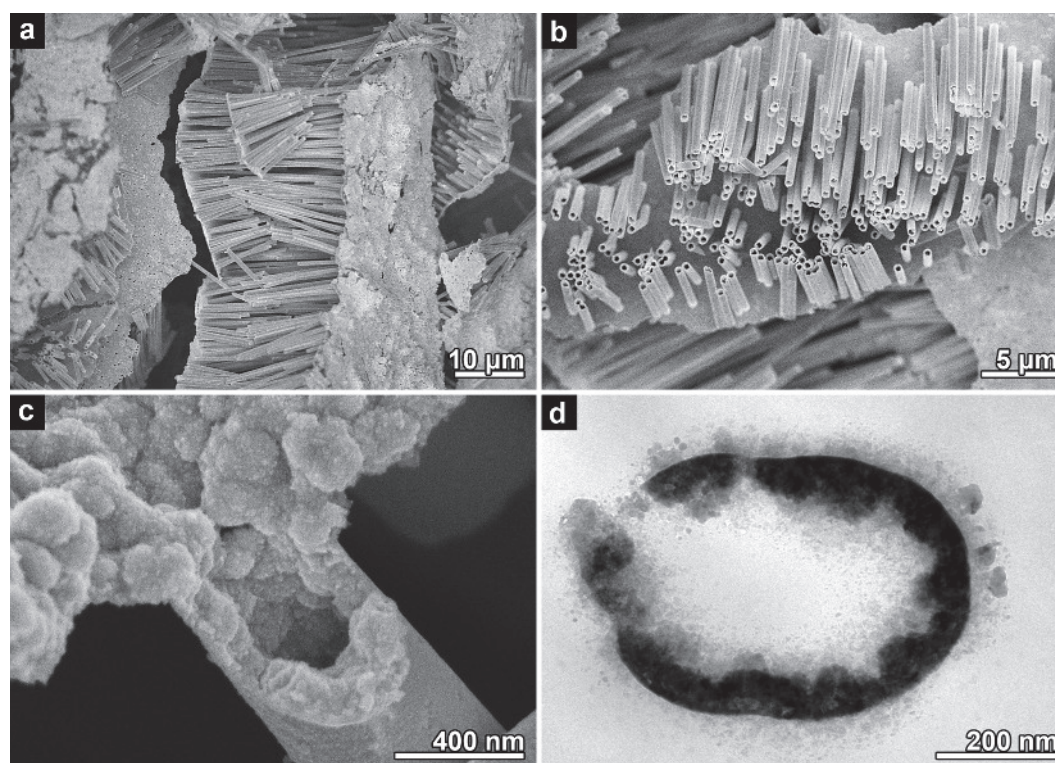


Abbildung 5.45.: Elektronenmikroskopische Charakterisierung der im System Ethylendiamin-Tartrat-Cu(II)-Formaldehyd abgeschiedenen Cu-Nanoröhren. **(a)** REM-Aufnahme eines zwischen zwei Oberflächenfilmen fixierten Nanoröhrenfelds. Die ursprüngliche Templatstruktur kann gut nachvollzogen werden. **(b)** REM-Aufsicht auf ein Cu-Nanodrahtfeld. **(c)** Höher aufgelöstes REM-Bild eines Nanoröhreneingangs. **(d)** TEM-Aufnahme eines Cu-Nanoröhren-Querschnitts. Aus den Röhrenwänden lösten sich durch den Schnittprozess zahlreiche kleine Partikel. Die TEM-Teilabbildung wurde mit Erlaubnis editiert nachgedruckt aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag. Die Teilabbildung c) wurde mit Erlaubnis editiert nachgedruckt aus [C. Neetzel, F. Muench, A. Schachtsiek und W. Ensinger, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 37 (2012), 213-218]. Copyright: Materials Research Society of Japan.

Aufbauend auf der bereits bekannten Synthese von Cu-Nanoröhren in Ionenspurtemplaten [154] wurde die Cu(II)-Quelle CuSO_4 sowie das für die Cu-Reduktion sehr geeignete Formaldehyd [179] beibehalten und das Tartrat gegen andere Liganden ausgetauscht. Mit en wurden metastabile Abscheidungs-bäder einer tief violettblauen Farbe erhalten (25 mM CuSO_4 , 200 mM en, 450 mM HCHO), die zur oberflächlichen Beschichtung von Polymertemplaten genutzt werden konnten (Abb. 5.44). Aufgrund der effektiven Stabilisierung durch den Chelatliganden en wurden allerdings erhöhte Temperaturen von etwa 90 °C benötigt, bei der die Bildung eines roten Films auf den Templaten einsetzte. REM-Untersuchungen zeigten, dass die erhaltenen Filme auch bei mehrfacher Aktivierung nur eine geringe Nukleationsdichte aufwiesen (Abb. 5.44 a) und aus stark facettierten, oft oktaedrischen Partikeln aufgebaut waren. Aufgrund der relativ geringen Zahl vergleichsweise großer Partikel wurden keine durchgängigen Nanoröhren erhalten, sondern lediglich drahtartige Fragmente (Abb. 5.44 b). Es wurden auch größere oktaedrische (Abb. 5.44 c) bzw. ansatzweise kuboktaedrische (Abb. 5.44 d) Partikel gefunden, die sich vermutlich in der Lösung gebildet haben. XRD-Messungen zeigten, dass das abgeschiedene Material aus Cuprit bestand (Cu_2O), es fand also nur eine Teilreduktion von Cu(II) nach Cu(I) statt. Diese Reaktivität wurde auch andernorts beobachtet [365]. Die starke Bevorzugung der oktaedrischen Gestalt im vorgestellten Reaktionssystem eröffnet einen Zugang zur formkontrollierten Synthese von Cu_2O -Partikeln und daraus

abgeleiteten Strukturen wie z.B. inselartigen Dünnschichten. Für die Herstellung von Nanoröhren ist die Methode weniger geeignet.

Wurde neben Ethylendiamin gleichzeitig Tartrat als Ligand eingesetzt, konnten stabile Bäder erhalten werden, die zur Abscheidung homogener und schmaler Nanoröhren geeignet waren. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der in dreifach aktivierten Templaten mit dem Standardbad der Zusammensetzung 0.1 M CuSO₄, 0.3 M NaOH, 0.22 M Tartrat, 0.24 M en und 1.2 M Formaldehyd bei einer Temperatur von 8 °C erhaltenen Nanostrukturen sind in Abb. 5.45 zu sehen. Trotz der relativ kurzen Reaktionsdauer von 50 min wurden gut ausgebildete Röhren mit einer Wandstärke von etwa 100 nm erhalten. Aufgrund der guten mechanischen Stabilität des abgeschiedenen Materials wurden durch Templatauflösung teilweise freistehende Cu-Röhrenfelder erhalten, die von einem oder beiden Oberflächenfilmen zusammengehalten wurden (Abb. 5.45 a,b). Bei einem Durchmesser von etwa 500 nm wiesen die gezeigten Nanoröhren ein Aspektverhältnis von ungefähr 60 auf. Die Röhrenwandungen bestanden aus zusammengewachsenen, rundlichen Aggregaten, einzelne Partikel waren im REM nur schwer auszumachen (Abb. 5.45 c). Die feinpartikuläre Struktur wurde mit TEM-Messungen bestätigt (Abb. 5.45 d).

Mit geringeren en-Anteilen wurden höhere Reaktionsraten erhalten, die die Ausbildung gleichförmiger und hochaspektiger Nanoröhren erschwerte (Abb. 5.46). Verglichen mit den in Abb. 5.45 gezeigten Experimenten wurde der en-Gehalt in Bezug auf die Gesamtzahl an Ligandmolekülen (en + Tartrat) auf ein Drittel reduziert. Ansonsten waren die Reaktionsbedingungen identisch.

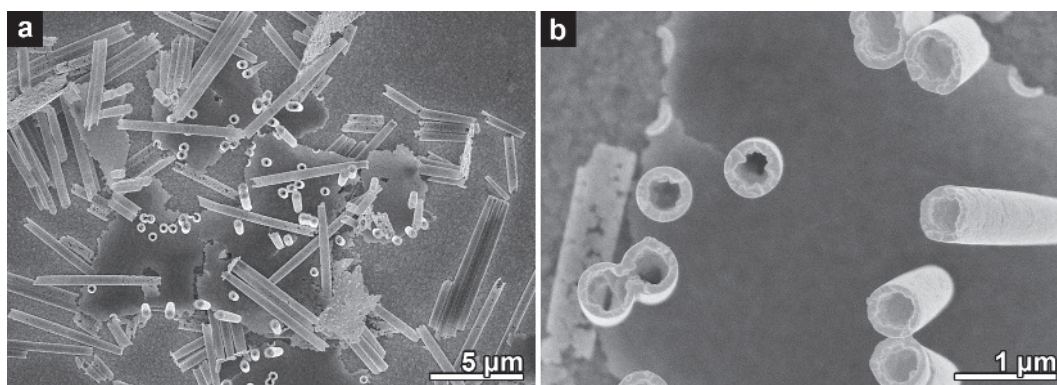


Abbildung 5.46.: REM-Aufnahmen von unter reduzierter en-Konzentration abgeschiedenen Cu-Nanoröhren. (a) Übersichtsbild. (b) Höher aufgelöstes Bild von Nanoröhrenstümpfen.

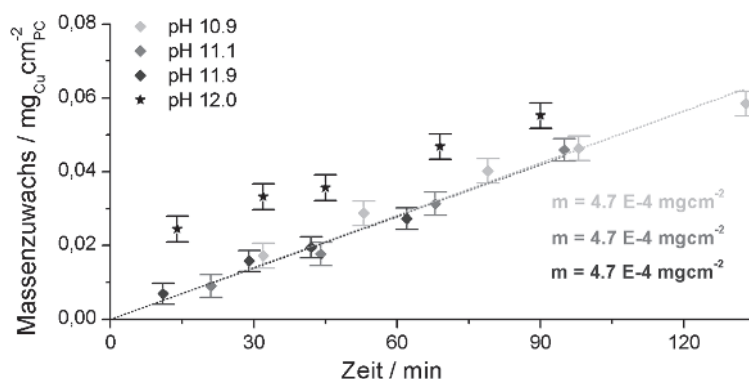


Abbildung 5.47.: Massenzuwachs auf flachen PC-Folien durch stromlose Cu-Abscheidungen bei unterschiedlichen pH-Werten. Der Massenzuwachs wurde durch lineare Regression modelliert. Die unten rechts gezeigten Steigungen entsprechen den so erhaltenen linearen Zuwachsraten. Während die Abscheidungen bei pH-Werten von 10.9 bis 11.9 nahezu identische Zuwachsraten aufwiesen, trat bei einem pH von 12 bereits zu Reaktionsbeginn homogene Nukleation auf, die zu einem anfänglich stark erhöhten Massenzuwachs führte.

Für homogene Abscheidungen wurden relativ basische pH-Werte von knapp 11 benötigt, darunter konnte keine gleichmäßige Templatmetallisierung sichergestellt werden. Ab einem pH-Wert von etwa 12 zersetzten sich die Reaktionslösungen, dazwischen wurde kein signifikanter Unterschied der Abscheidungsrate gefunden. Durch Wägung der während

variabler Reaktionszeiten auf ungeätzten, flachen Polycarbonat-Folien abgeschiedenen Cu-Filme wurde die Massenzuwachsrates durch lineare Extrapolation und Mittelung der Serien zu $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bestimmt (Abb. 5.47). Für die Fehlerrechnung wurde ein Wägefehler von 0.1 mg angenommen. Dass trotz der vergleichsweise hohen Abscheidungsrate des Cu gut ausgebildete Nanoröhren erhalten werden konnten, ist vermutlich auf die hohen Reaktandenkonzentrationen und die durch die Gasentwicklung bedingte Vermischung der Reaktionslösung zurückzuführen (vgl. die etwa um den Faktor 23 geringere, auf die Zahl der pro Fläche und Zeit abgeschiedenen Atome umgerechnete Rate des Ag-en-Abscheidungsbad's eines pH-Werts von 11.3 (siehe Kapitel 5.7.1)).

Da die längere Lagerung der die Metallkomponente enthaltenden Reaktionsteillösung (bestehend aus CuSO_4 , Tartrat, en und NaOH) unter Umgebungsbedingungen zur Ausbildung eines Kupferspiegels führte, muss eine Komponente auch als Reduktionsmittel wirken. Dies ist vermutlich das Tartrat, das beispielsweise in stromfreien Ag-Abscheidungen als Reduktionsmittel dient [142]. Neben der in Kapitel 5.4 vorgestellten Doppelrolle des DMAP als Ligand und Adsorbatbildner zeigt diese Beobachtung erneut die mögliche Multifunktionalität der einzelnen Komponenten stromfreier Abscheidungslösungen auf.

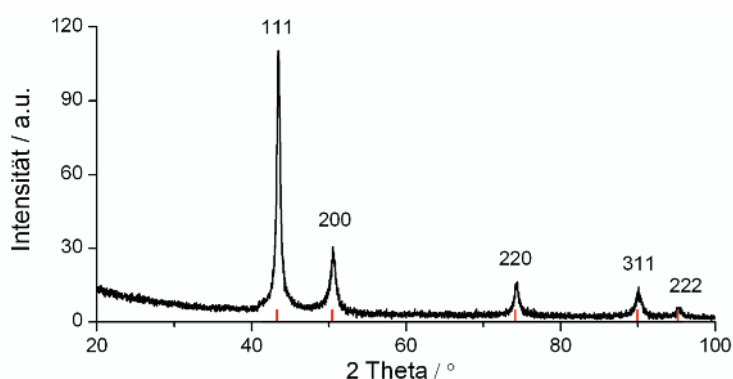


Abbildung 5.48.: Diffraktogramm templateeingebetteter Cu-Nanoröhren. Alle Reflexe konnten elementarem, kubisch flächenzentriertem Cu zugeordnet werden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Appl. Phys. A 105 (2011), 847-854]. Copyright (2011) Springer-Verlag.

Die Kristallinität frisch synthetisierter Cu-Nanoröhren wurde mit pulverdiffraktometrischen Messungen untersucht (Abb. 5.48). Alle Reflexe konnten elementarem, kubisch flächenzentriertem Cu zugeordnet werden. In Einklang mit den EDX-Ergebnissen (Abb. 4.6 d) wurden keine signifikanten oxidischen Verunreinigungen gefunden, wie sie in Gegenwart bestimmter Liganden [184] oder bei hohen pH-Werten [187] auftreten können. Die Abwesenheit von Cu-Oxiden in stromfrei abgeschiedenen Materialien ist z.B. für niedrige elektrische Widerstände von Bedeutung [187].

5.6.2 Herstellung von Cu-Pt-Nanoröhren

Durch oberflächliche Pt-Anreicherung von Cu-Pt-Legierungen können Kern-Schale-Nanostrukturen erhalten werden, die in der Sauerstoffreduktions-Reaktion eine synergistisch gesteigerte Aktivität aufweisen. Daher wird dieses bimetallische System intensiv beforscht [105, 369, 372, 373]. Katalysatoren mit Röhrenmorphologie sind dabei von hohem Interesse und konnten zwar durch elektrochemische Reduktion einer DMSO-Lösung von Cu- und Pt-Salzen [105], nach bestem Wissen des Autors aber noch nicht effektiv durch stromlose Abscheidung hergestellt werden. Generell befassen sich im Vergleich zu traditionellen Anwendungsfeldern der stromlosen Abscheidung wie z.B. dem Korrosionsschutz nur wenige Arbeiten mit der stromlosen Abscheidung von Legierungen für katalytische Zwecke, auch wenn dieses Gebiet jüngst steigende Aufmerksamkeit erfährt [20]. Zudem werden katalytische Legierungen oft nicht direkt synthetisiert, sondern durch thermische Behandlung von Mehrschichtsystemen erhalten, die durch konsequente Abscheidung einzelner Metalle hergestellt wurden [20]. Diese Methodik benötigt deutlich mehr Arbeitsschritte als die direkte Legierungsabscheidung.

Ein möglicher Grund für die geringe Zahl an Berichten zur simultanen stromlosen Abscheidung mehrerer, chemisch deutlich unterschiedlicher Metalle in ähnlicher Stöchiometrie kann in der hohen Komplexität dieser Reaktionen gesehen werden. Wie schon anhand des in Kapitel 5.5.2 vorgestellten Pt-Ru-Systems gezeigt wurde, wird die stromlose Abscheidung mehrerer Metalle aufgrund der vielseitigen Wechselwirkungsmöglichkeiten der Reaktionsteilnehmer erschwert [185]. Verglichen mit der elektrochemischen Reaktionsführung wird in stromlosen Abscheidungen der Parameterraum bereits durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln erweitert. Zusätzliche Ansprüche entstehen aus der notwendigen Reaktivität, die sich zwischen Metastabilität und Autokatalyse in einem sehr spezifischen Regime bewegt. Die Erfüllung

dieser Anforderungen wird durch die Zugabe weiterer Metalle verkompliziert, da im gemischten System neue Wechselwirkungen auftreten können (z.B. die Ausfällung schwerlöslicher Salze aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten der Metallkationen und der eingesetzten Liganden). Zusätzliche Probleme entstehen durch die meist deutlichen Reaktivitätsunterschiede der einzelnen Metalle, die für die Erzeugung einer Legierung gemeinsam reduziert werden müssen. Dadurch wird das Erreichen eines metastabilen, heterogen autokatalytischen Zustands des Gesamtsystems erschwert.

Als Basis für die stromlose Cu-Pt-Abscheidung wurde das im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Reaktionsbad verwendet. Das genutzte Reduktionsmittel Formaldehyd mit seiner gegenüber Pt nur mäßigen Reaktivität (siehe Kapitel 5.5.1) wirkt der Gefahr entgegen, dass das im Vergleich zu Cu wesentlich edlere Pt zu schnell und unselektiv in den metallischen Zustand überführt wird. Zudem enthalten die in dieser Arbeit optimierten stromlosen Cu- und Pt-Abscheidungsbad beide Ethylendiamin und sollten daher auf Ebene der Liganden miteinander kompatibel sein.

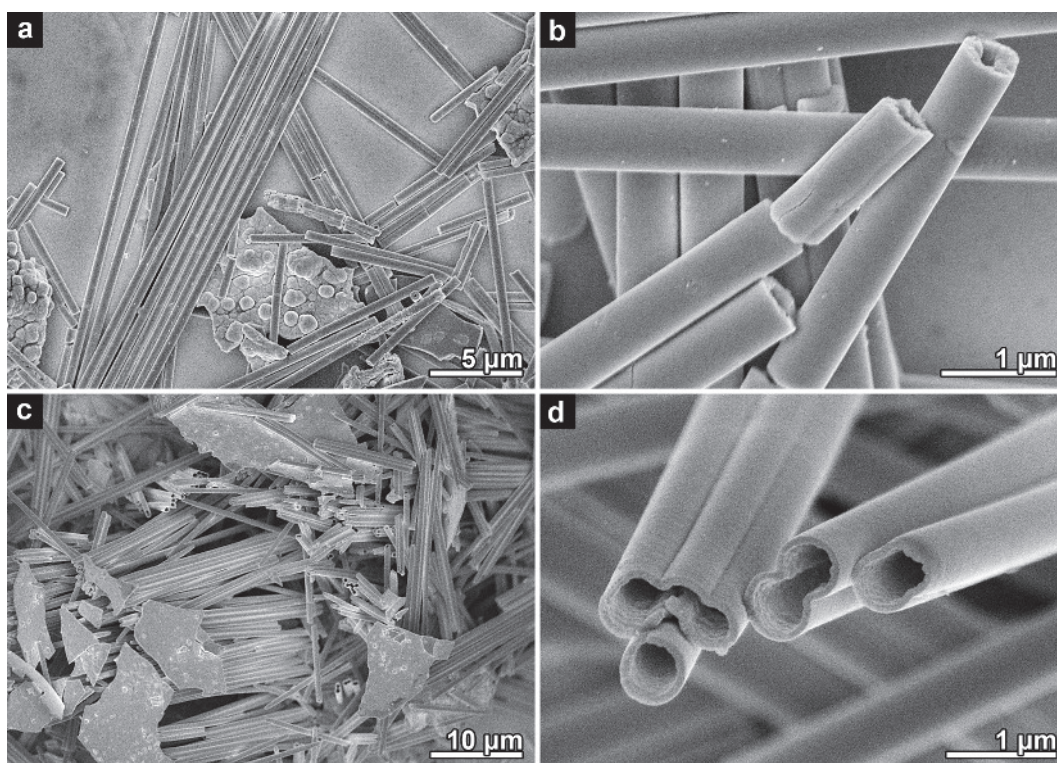


Abbildung 5.49.: REM-Aufnahmen von Cu-Pt-Nanoröhren, synthetisiert mit (a,b) CuSO_4 und (c,d) CuCl_2 als Cu-Präkursor.

Zunächst wurde ein stromloses Abscheidungsbad hergestellt, in dem 10% der Stoffmenge des Cu durch Pt ersetzt wurden (Gesamtzusammensetzung: 90 mM CuSO_4 , 10 mM H_2PtCl_6 , 50 mM en, 0.37 M Tartrat, 0.3 M NaOH, 1.2 M HCHO). Vor der Zugabe der Platinkomponente zur Reaktionslösung wurde am Pt(IV) ein Ligandenaustausch vorgenommen, indem die Hexachloroplatinsäure zusammen mit dem Ethylendiamin erhitzt wurde. Nach ihrem Erkalten wurde die Pt(IV)-Lösung zunächst mit dem CuSO_4 , dem Tartrat und der Natronlauge vermischt, bevor zur Fertigstellung des Abscheidungsbaus das verdünnte Formaldehyd zugegeben wurde. Die Abscheidung erzeugte lachsfarbene, glänzende Metallfilme, in denen mit EDX-Messungen keine signifikanten Mengen an Pt nachgewiesen werden konnten.

Aufgrund der starken Stabilisierung des Pt(IV) durch die en-Liganden wurde daher in einem ansonsten identischen Versuch die Hexachloroplatinsäure lediglich bei Raumtemperatur mit dem Ethylendiamin gemischt. Aufgrund der Inertheit von Pt-Komplexen sollte daher in der Reaktionslösung der nur wenig stabilisierte Komplex $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ vorliegen. Im Gegensatz zum vorigen Experiment fielen bei der Mischung der Hexachloroplatinsäure mit der Cu-Lösung gelbe Kristalle aus, die auf ungelöstes Hexachloroplatinat zurückzuführen sind, den Reaktionsverlauf aber nicht störten. Um trotz dieser partiellen Trennung eine gleichbleibende Konzentration an $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ in der Lösung sicherzustellen, wurde das Bad gerührt. Während der Abscheidung wurde auf dem Templat ein dunkelgrau glänzender Metallfilm erhalten. In den Templaten bildeten sich glattwandige, homogene und stabile Nanoröhren aus (Abb. 5.49 a,b). Es ist bemerkenswert, dass die Funktionalität dieses Abscheidungsbaus auf eine doppelte Metastabilität angewiesen ist: Erstens darf der Pt-Präkursor trotz der thermodynamischen Bevorzugung des mit en gebildeten Chelatkomplexes nicht zu diesem reagieren, damit er bei den gegebenen Reaktionsbedingungen von Formaldehyd reduziert werden kann. Zweitens gilt das allgemeine Metastabilitätskriterium der stromfreien Abscheidung.

Für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung des abgeschiedenen Materials wurden Nanoröhren mit einem optimierten Abscheidungsbad hergestellt. Dieses enthielt die Cu-Quelle CuCl_2 (zur Vermeidung schwefelhaltiger Verun-

reinigungen, siehe Abb. 4.7 d; 90 mM), eine aufgrund der Ausfällung überschüssiger Hexachloroplatinsäure halbierte Menge an Pt-Präkursor H_2PtCl_6 (5 mM), eine zur Geschwindigkeitsreduktion verdoppelte Konzentration an Ethylendiamin (0.1 M) und mit dem Vorversuch identische Tartrat-, Natriumhydroxid- und Formaldehydkonzentrationen. Das Diffraktogramm der Röhren (Abb. 5.49 c,d) konnte befriedigend mit der Verbindung Cu_3Pt erklärt werden (Abb. 5.50). Aufgrund der starken Reflexverbreiterung konnte die genaue Phasenzusammensetzung nicht bestimmt werden. Die in Richtung kleinerer Winkel geneigten Schultern der Reflexe sowie die leicht in dieselbe Richtung verschobene Lage der Maxima deuten aber an, dass neben Cu_3Pt noch Beimengungen Pt-reicherer Phasen wie CuPt oder Pt vorhanden sind (Abb. 5.50). Ebenso denkbar ist die Bildung einer ungeordneten Cu-Pt-Legierung mit einem gegenüber der intermetallischen Verbindung Cu_3Pt leicht erhöhten Pt-Gehalt und einer entsprechend aufgeweiteten Gitterkonstante [373].

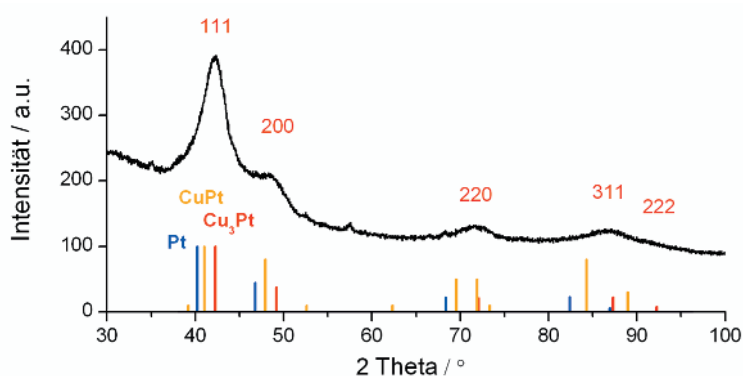


Abbildung 5.50.: Diffraktogramm der Cu-Pt-Nanoröhren. Die farbigen Linien zeigen Referenzbeugungsmuster von Cu_3Pt , CuPt und Pt.

Zwischenfazit

Mit der vorgestellten, um den Zweitliganden Ethylendiamin ergänzten stromlosen Cu-Abscheidung konnten gegenüber der bestehenden Prozedur besser stabilisierte Bäder und niedrigere Reaktionsraten erzielt werden, die die Herstellung hochaspektiger und oxidfreier Cu-Nanoröhren ermöglichten. Das Cu-Bad konnte mit Hexachloroplatinsäure angereichert werden, um zu gemischten Cu-Pt-Strukturen zu gelangen. Dieses seltene Beispiel der stromlosen Abscheidung einer aus chemisch deutlich unterschiedlichen Metallen bestehenden Legierung ähnlicher Atomanteile wurde durch den kinetisch gehemmten Ligandenaustausch am Pt(IV) ermöglicht, der die gleichzeitige Anwesenheit metastabiler Cu- und Pt-Komplexe in der formaldehydhaltigen Reaktionslösung sicherstellte.

5.7 Gruppe-11-Metalle: Silber

Ag-Nanostrukturen werden sehr vielseitig eingesetzt und nehmen z.B. als Substrate für oberflächenverstärkte Spektroskopie [43, 47, 255, 374–377], permselektive Kanäle [150], elektrische oder thermische Leiter [341, 378, 379] oder Katalysatoren [330, 334, 380, 381] eine wichtige Rolle in der Nanotechnologie ein. Die stromfreie Metallabscheidung wird vergleichsweise häufig für die Herstellung dieser Materialien genutzt [47, 144, 150, 255, 341, 374–377, 382]. Bei komplex geformten Substraten mit ausgedehnten inneren Oberflächen wie z.B. porösem GaN [375] oder ionenspurgeätzten Polymeren [144] gestaltet sich aufgrund der Massentransportproblematik eine gleichmäßige Bedeckung schwierig, und der schnelle Zerfall der Abscheidungsbad ist ein verbreitetes Problem [150]. Aufgrund der bestehenden synthetischen Probleme ist die Entwicklung optimierter stromloser Ag-Abscheidungen für die Herstellung von nanoskopischen Ag-Filmen im Allgemeinen und die Nanoröhrensynthese im Besonderen von großem Interesse. Das nachfolgende Kapitel baut auf einer Publikation des Autors auf [383] und ergänzt diese um die Verwendung von EDTA als Ligand und weitere Austauschreaktionen mit Pd und Pt. Die Austauschreaktion mit Pt wurde andernorts publiziert [241].

5.7.1 Syntheseoptimierung und Herstellung von Ag-Nanostrukturen

Die hier vorgestellte Optimierung ging von einer Gruppe häufig eingesetzter stromloser Ag-Abscheidungen aus [113, 144, 255, 375, 382], die AgNO_3 als Metallquelle und NH_3 als Liganden verwenden. In Kombination mit dem Reduktionsmittel Tartrat wurde dieses System bereits zur Herstellung von Ag-Nanoröhren in Polymertemplaten genutzt [144]. Neben einem Referenzbad, das 17 mM AgNO_3 , 120 mM Tartrat und 100 mM NH_3 enthielt, wurden Bäder identischer

Ag(I)- und Tartratkonzentration mit anderen Liganden hergestellt, die ebenfalls Metastabilität sicherstellten. Dies waren Ethylendiamin (100 mM) oder Pyridin (50 mM, die Konzentration wurde aufgrund der stark verringerten Reaktionsgeschwindigkeit halbiert). Alle Abscheidungen fanden bei 8 °C in dreifach aktivierten Templaten statt. Änderungen an den pH-Werten wurden mit Trifluoressigsäure oder Natronlauge vorgenommen. Diese Substanzen wurde gewählt, da das korrespondierende Anion nur schwach mit kationischem oder metallischem Ag wechselwirkt.

Einfluss des pH-Werts und des Liganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit

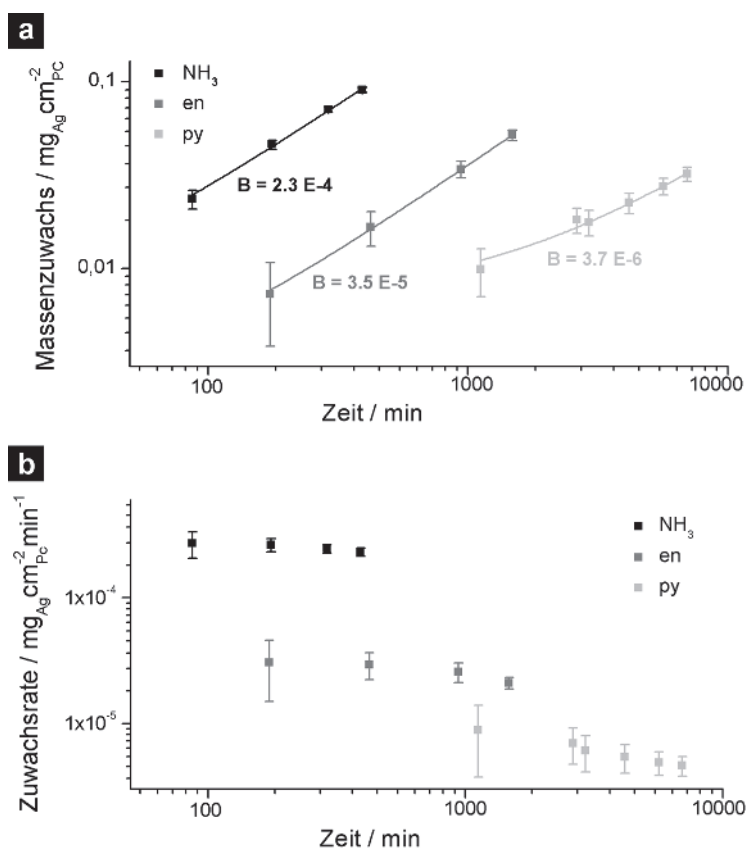


Abbildung 5.51.: (a) Massenzuwachs auf flachen PC-Folien durch stromlose Ag-Abscheidungen unter Nutzung unterschiedlicher Liganden. Die anfänglichen Zuwachsraten der Ag-Abscheidungen (B-Werte) wurden durch Anpassung der Messpunkte mit Gl. 5.9 ermittelt. (b) Zeitliche Abnahme der mittleren Massenzuwachsraten. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung und Reskalierung der ursprünglichen Abbildung.

Zunächst wurde der Einfluss des Liganden auf die Geschwindigkeit der Ag-Abscheidung untersucht. Der pH-Wert des en-Bads wurde durch Säurezugabe an den des Ammoniakbads angepasst (11.3). Eine entsprechende Erhöhung des natürlichen pH-Werts des Pyridinbads (8.6) konnte nicht durchgeführt werden, da bei der Zugabe von NaOH Niederschlagsbildung auftrat, die vermutlich auf die Entstehung von Ag_2O zurückgeführt werden kann. Zur Bestimmung der Abscheidungsrate wurden ungeätzte, flache Polymersubstrate verwendet und der auf die geometrische Oberfläche normierte Massenzuwachs in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt. Für die Fehlerberechnung wurde eine Messgenauigkeit von 0.1 mg angenommen. Zu Beginn der Abscheidungen wurde eine Induktionsphase beobachtet, in der die Template erstmalig mit einem geschlossenen Ag-Film bedeckt wurden. In der Folge stellte sich ein Gleichgewichtszustand mit nahezu konstanten Abscheidungsraten ein. Schließlich wurde mit steigender Reaktionszeit ein Rückgang der Abscheidungsrate gefunden, der auf eine Verarmung der Lösung an Reaktanden zurückgeführt werden kann. In Abb. 5.51 a sind die so erhaltenen, auf die Substratoberfläche normierten Massenzuwächse dargestellt, Abb. 5.51 b zeigt die zeitliche Abnahme der mittleren Abscheidungsrate.

Zur Quantifizierung des Ligandeneinflusses wurde die anfängliche, maximale Reaktionsrate der drei Ag-Abscheidungen verglichen. Aufgrund der geringen Masse an Ag zu Beginn der Abscheidung kann dieser Parameter direkt nur mit großer

Unsicherheit bestimmt werden. Daher wurde er durch Anpassung der Messwerte mit der in Gl. 5.9 dargestellten Funktion rechnerisch ermittelt:

$$y = A - e^{-Bx} \quad (5.9)$$

Dabei stehen A und B für Anpassungsgrößen, y für den Massenzuwachs und x für die Reaktionszeit. Diese Funktion repräsentiert einen Massenzuwachs, der bei kleinen Reaktionszeiten linear ist und die Steigung B besitzt. Diese Anpassungsgröße entspricht der maximalen Abscheidungsrate im Gleichgewichtszustand und kann daher für den Vergleich der unterschiedlichen Reaktionssysteme genutzt werden. Bei ausgedehnten Reaktionszeiten verlangsamt sich die Abscheidung und nähert sich asymptotisch dem Wert A an, der für einen vollständigen Reaktionsumsatz steht.

Unter Einsatz des Liganden NH_3 wurde die höchste Abscheidungsgeschwindigkeit gefunden ($2.3 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Ethylendiamin führte zu einer etwa um 85% verringerten Geschwindigkeit ($3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), noch stärker war die Reaktion in Anwesenheit des Pyridins verlangsamt ($3.7 \cdot 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, Geschwindigkeitsreduktion um etwa 98.4%). Ebenfalls zeigten sich ammoniakalische Bäder empfindlich gegenüber homogener Nukleation, die sich in der Entwicklung einer Trübung und bräunlichen Farbe bereits in frühen Stadien der Abscheidungsreaktion zeigte. Neben dem Ligandentyp bestimmte der pH-Wert des Abscheidungsbad die Reaktionsrate entscheidend mit. In Übereinstimmung mit der durch eine pH-Erhöhung verstärkten Reduktionskraft [179] beschleunigte die Zugabe von NaOH die Ag-Abscheidung und führte gleichzeitig zu einer Verringerung der Badstabilität. So wurde in der en-basierten Reaktionslösung bei einem pH-Wert von 12.7 eine spontane Zersetzung beobachtet, die zur Ausbildung einer grauen Suspension führte. Die Zielsetzung, in den Systemen mit NH_3 (Verlangsamung durch CF_3COOH -Zusatz) und Pyridin (Beschleunigung durch NaOH-Zusatz) zu einer mittleren Abscheidungsrate zu gelangen, scheiterte aufgrund der Bildung Ag-haltiger Niederschläge. Im Gegensatz zu diesen Liganden konnte der pH-Wert und damit das Abscheidungsverhalten in Anwesenheit von Ethylendiamin in einem weiten Bereich eingestellt werden (Abb. 5.52). Zwischen den untersuchten pH-Werten von 10.1 und 11.6 erhöhte sich die anfängliche Abscheidungsrate um etwa den Faktor 20.

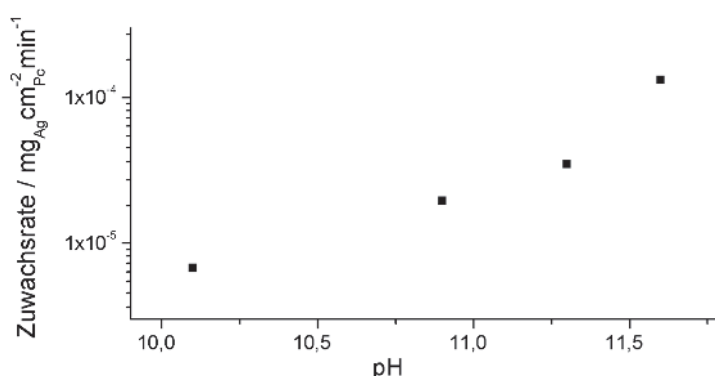


Abbildung 5.52.: Abhängigkeit der anfänglichen Massenzuwachsrates im System Ag(I)-en-Tartrat vom pH-Wert des Abscheidungsbad. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung und Reskalierung der ursprünglichen Abbildung.

Sowohl die geringe Fähigkeit von Pyridin, Ag(I) in basischer Umgebung gelöst zu halten, als auch der vernachlässigbare Einfluss von Pyridin beim Zusatz zu en-basierten Bädern deuten darauf hin, dass Ethylendiamin ein wesentlich stärkerer Komplexbildner ist. Die gefundene Reaktivität wird durch die logarithmierten Komplexbildungskonstanten $\log(\beta)$ von Ag(I) mit den entsprechenden Liganden gestützt (Tab. 5.6).

Komplexbildungsschritt	L = Pyridin	L = Ammoniak	L = Ethylendiamin
$\log(\beta_1)$ $\text{Ag(I)} + \text{L} \longrightarrow [\text{AgL}]^+$	1.96 [384]	3.44 [385]	13.15* [386]
$\log(\beta_2)$ $[\text{AgL}]^+ + \text{L} \longrightarrow [\text{AgL}_2]^+$	2.21 [384]	6.92 [385]	7.64 [386]

* vermutlich bildet sich der dimere Komplex $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ [386]

Tabelle 5.6.: Komplexbildungskonstanten des Ag(I) mit den in der stromlosen Abscheidung genutzten Liganden.

Da Pyridin den schwächsten der drei Liganden darstellt, ist die deutliche Verringerung der Reaktionsrate in den py-basierten Bädern vermutlich auf deren relativ niedrigen pH-Wert zurückzuführen und nicht auf eine effektive thermodynamische Stabilisierung des Ag(I). Vergleicht man die Ammoniak- und en-Bäder, kann die im Fall des Ethylendiamins bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen reduzierte Abscheidungsrate auf den stabilisierenden Effekt des Liganden zurückgeführt werden (Abb. 5.51).

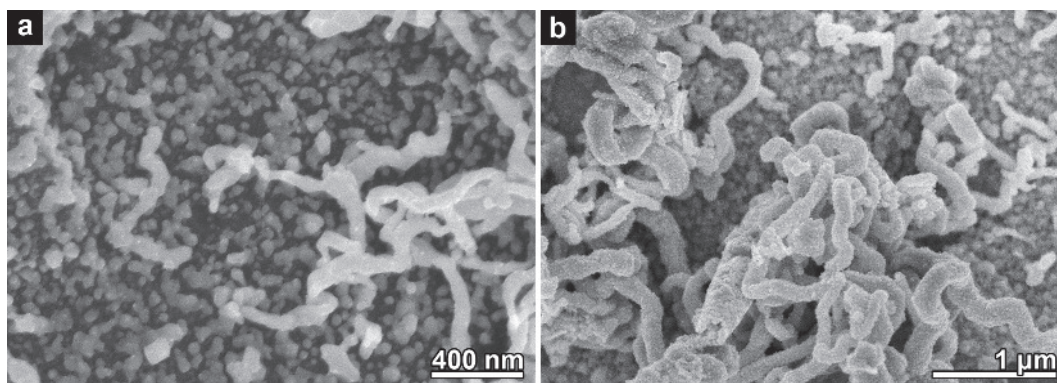


Abbildung 5.53.: REM-Bilder der im System EDTA-Ag(I)-N₂H₄ erhaltenen Nanostrukturen. **(a)** Badzusammensetzung: 17 mM AgNO₃, 50 mM EDTA, 20 mM N₂H₄. **(b)** Badzusammensetzung: 17 mM AgNO₃, 50 mM EDTA, 12 mM N₂H₄.

Interessant ist das Verhalten des ebenfalls getesteten Liganden EDTA, der nicht weiter genutzt wurde, da er die Ag-Abscheidung vollständig unterdrückte. Mit einem Wert für die Bildung des 1:1-Komplexes von $\log(\beta_1) = 12.30$ [387] liegt er leicht unterhalb des Ethylendiamins. Die Bildung eines Komplexes mit zwei Äquivalenten EDTA ist unwahrscheinlich, möglich ist aber die Bindung zweier Ag-Kationen durch ein EDTA-Molekül [387]. Die Tatsache, dass der verglichen mit Ethylendiamin etwas schwächere Ligand EDTA im Gegensatz zu diesem zu einer stärkeren Hemmung der stromlosen Abscheidungsreaktion führt, kann auf den hohen Raumanspruch des EDTA und die damit verbundene kinetische Stabilisierung des Metallkations zurückgeführt werden. Durch Temperaturerhöhung auf etwa 50 °C konnte die Reaktion zwar gestartet werden, aber nur unter schneller Badzersetzung. Durch die Verwendung des stärkeren Reduktionsmittels Hydrazin wurde versucht, die Ag-Abscheidung trotz der effektiven Stabilisierung durch EDTA bei Raumtemperatur zu ermöglichen. Auch in diesem System trat homogene Nukleation und Badzersetzung auf. Auf der äußeren Templateoberfläche wurden unter diesen Bedingungen drahtartige, teilweise spiralförmig gewundene Strukturen gefunden (Abb. 5.53). Da die templatfreie Induktion von Anisotropie im Wachstum metallischer Nanopartikel von generellem Interesse ist [8] und die erhaltenen Strukturen eine unkonventionelle Morphologie aufweisen, ist dieses Resultat erwähnenswert, obwohl in diesem Reaktionssystem die Herstellung von wohldefinierten Ag-Nanoröhren nicht möglich war.

Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Filmmorphologie

Der genutzte Ligand und der pH-Wert beeinflussten ebenfalls die Morphologie der erhaltenen Ag-Filme (Abb. 5.54). Alle Filme sind aus zusammengewachsenen, kantigen Partikeln aufgebaut. Während mit NH₃ dichte und vergleichsweise glatte Filme erhalten wurden (Abb. 5.54 a), waren die Filme bei einem identischem pH-Wert von 11.3 im Fall des Liganden en grobkörniger. en-Bäder lieferten bei verringerten pH-Werten aufgeraute Filme, die aus oftmals wohldefinierten, facettierten Partikeln bestanden (Abb. 5.54 b). In dem abgeschiedenen Material wurden hexagonale Plättchen gefunden, die eine typische Ag-Nanopartikelmorphologie darstellen [388]. Eine ähnliche Filmstruktur, aber ein stärker isometrischer Habitus der Partikel wurde bei der Abscheidung aus Pyridinbädern gefunden (Abb. 5.54 c). Allgemein gingen geschlossene Filme mit höheren und poröse Filme mit niedrigeren Reaktionsraten einher. Sowohl bei Pyridinbädern als auch bei angesäuerten en-Bädern wurde direkt auf dem Polymer eine Schicht kleiner Partikel gefunden, die wahrscheinlich direkt aus den durch die Aktivierung eingebrachten Ag-Keimen hervorgegangen sind. Während der langsamen Abscheidungen findet offensichtlich nur eine geringe Zahl an Renuklationen statt, und die Ag-Abscheidung konzentriert sich auf wenige Partikel. Dies ist neben der Korrelation der Abscheidungsrate und der Neigung zu homogener Nukleation ein weiteres Beispiel für den gegenläufigen Zusammenhang von Reaktivität und Selektivität in der stromlosen Metallabscheidung. Eine geringe Tendenz zur Reaktion benachteiligt zwar alle Reaktionspfade (siehe Abb. 2.18), diskriminiert aber diejenigen mit höheren Aktivierungsbarrieren wie z.B. die homogene Nukleation oder die Entstehung neuer Metallkeime.

Die abweichende Nanostruktur der Ag-Filme machte sich auch in deren optischer Erscheinung bemerkbar. Während die mit NH₃ erzeugten Filme einen weißen metallischen Glanz aufwiesen, waren die mit en bei hohen pH-Werten erhaltenen

Filme leicht golden. Die rauen Filme, die durch langsame Abscheidung entweder aus angesäuerten en-Bädern oder aus Pyridinbädern erhalten wurden, waren matt und von dunkelgrauer Farbe.

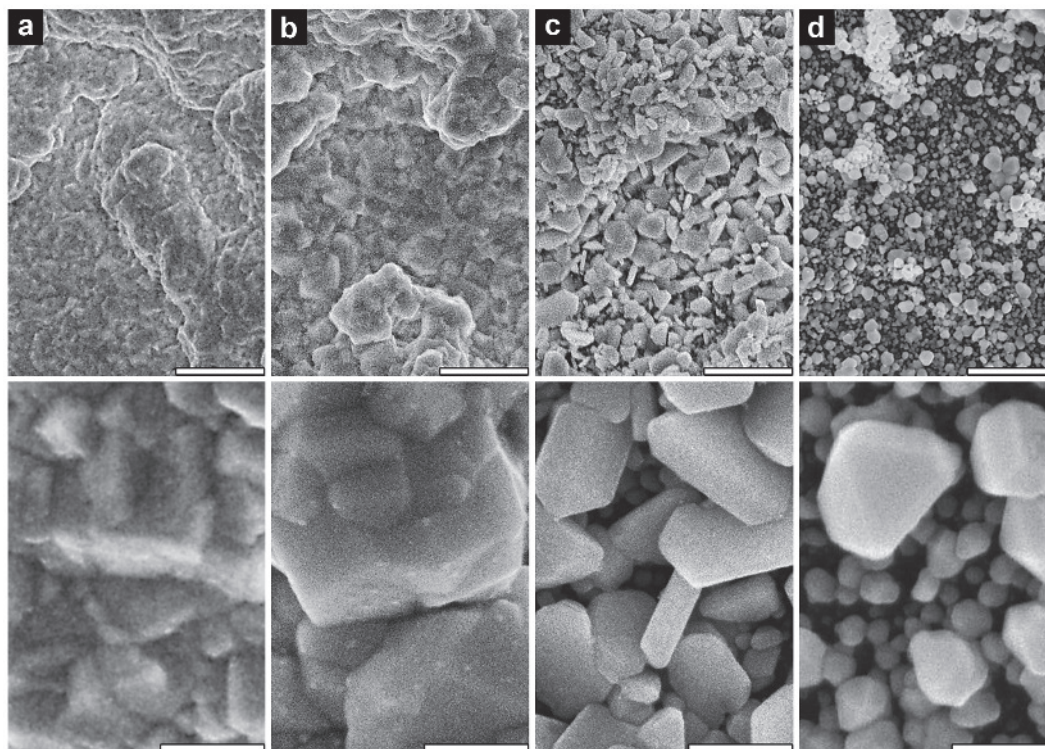


Abbildung 5.54.: REM-Aufnahmen stromlos mit Ag beschichteter, nicht ionenspurgeätzter PC-Folien. Die obere Bildreihe zeigt Übersichtsaufnahmen (die Skalenbalken entsprechen jeweils 1 µm), die untere dazugehörige Vergrößerungen (die Skalenbalken entsprechen jeweils 200 nm). **(a)** Reaktionsbedingungen: 0.1 M NH₃, pH 11.3. **(b)** Reaktionsbedingungen: 0.1 M en, pH 11.3. **(c)** Reaktionsbedingungen: 0.1 M en, pH 10.1. **(d)** Reaktionsbedingungen: 0.05 M py, pH 7.5. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Reskalierung und Drehung der ursprünglichen Abbildung.

Herstellung von Ag-Nanoröhren

Die Übertragung der beschriebenen stromlosen Abscheidungen auf ionenspurgeätzte Polymer-template mit einer Dicke von 30 µm und einem Porenöffnungsdurchmesser von 250 nm lieferte Strukturen, die morphologisch den zweidimensionalen Filmen vergleichbar waren. Die Herstellung von Nanoröhren mit dem NH₃-Bad scheiterte aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 5.55 a). Bereits nach einer kurzen Reaktionszeit von 15 min - noch bevor ein durchgängiger Ag-Film auf der Templatoberfläche ausgebildet wurde - waren die Porenöffnungen bereits vielfach verschlossen (siehe Einfügung in Abb. 5.55 a), was eine weitere Ag-Abscheidung auf der inneren Templatoberfläche und damit die Ausbildung von Röhren unmöglich machte. Es konnten lediglich kurze Röhrenfragmente hergestellt werden. Diese Beobachtung steht in Einklang mit einem vergleichbaren Experiment zur stromlosen Ag-Abscheidung in ionenspurgeätzten Polycarbonatmembranen [144]. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h wurde hier bereits eine Wandstärke von 150 nm erreicht, und trotz des großen Porendurchmessers von 1 µm war die Abscheidung im Innern des Templats bei fortgeschrittenen Reaktionszeiten gehemmt [144].

Die verlangsamte Abscheidungsrate der en- und py-basierten Bäder ermöglichte hingegen die Herstellung von Nanoröhren (Abb. 5.55 b-d). Im Fall des Ethylendiamins konnten geschlossene Röhrenwände und sehr stabile Strukturen über die gesamte Templatlänge erhalten werden (Abb. 5.55 b,c). Das Pyridin lieferte entsprechend der Struktur der zweidimensionalen Filme (Abb. 5.54 c) poröse Röhren (Abb. 5.55 d), die leicht fragmentierten.

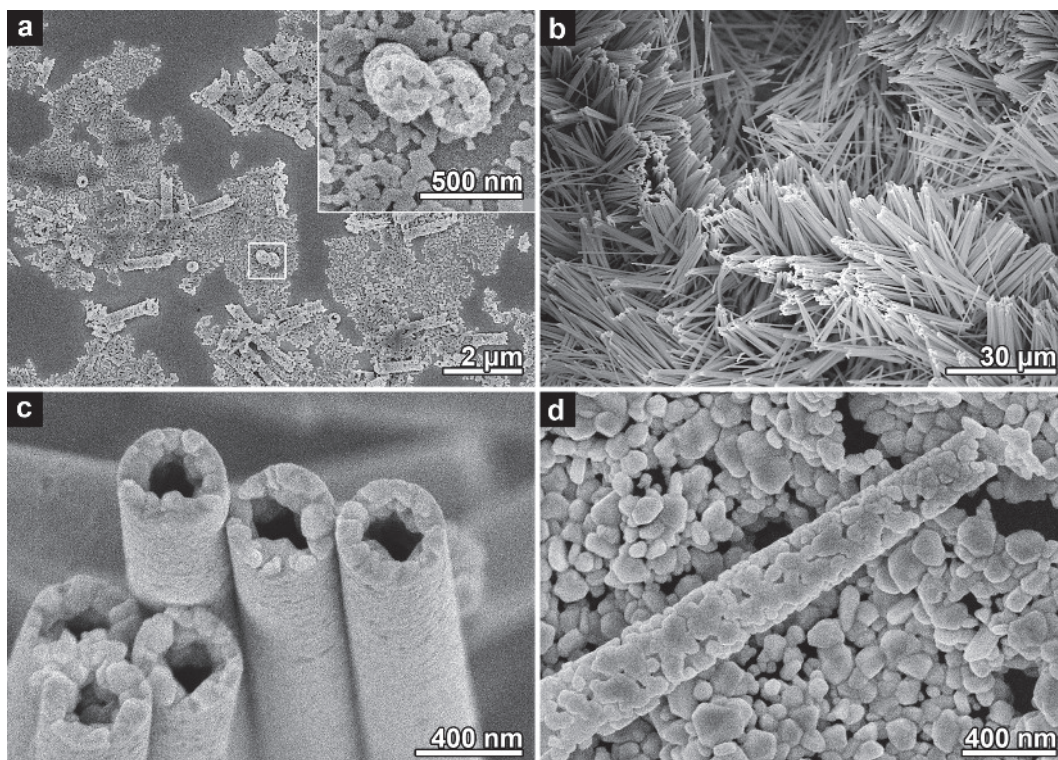


Abbildung 5.55.: REM-Aufnahmen der durch Metallisierung von PC-Templaten erhaltenen Nanostrukturen. **(a)** Mit dem Liganden NH_3 wurden lediglich poröse Oberflächenfilme und Nanoröhrenfragmente erhalten. Die Einfügung zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt mit bereits zugewachsenen Röhrenöffnungen. **(b,c)** Mit dem Liganden en wurden stabile und gut ausgebildete Nanoröhren erhalten. **(d)** Mit dem Liganden py entstanden poröse Filme und zerbrechliche Nanoröhren. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Reskalierung der ursprünglichen Abbildung sowie die Nutzung zusätzlicher elektronenmikroskopischer Aufnahmen.

5.7.2 Nutzung der Ag-Nanoröhren als Opfertemplate

Ag-Nanostrukturen werden aufgrund der mittleren Nobilität des Ag häufig als Opfertemplat zur Herstellung von Edelmetall-Nanostrukturen genutzt [8, 389]. Zu beachten ist hierbei, dass das Standardpotential von Ag in der Anwesenheit von den häufig in den Reaktionslösungen vorhandenen Halogeniden deutlich reduziert wird. So enthalten viele übliche Metallpräkursoren Chlorid (z.B. $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ oder $[\text{PtCl}_4]^{2-}$), und die Zugabe von Halogeniden wird genutzt, um Austauschreaktionen durch die Stabilisierung der oxidierten Ag-Spezies zu beschleunigen [29, 68]. Wie anhand der Position des Ag in der elektrochemischen Spannungsreihe zu sehen ist, reduziert es zumindest in der Gegenwart von Chlorid die Platingruppenmetalle (z.B. Ru, Rh, Pd, Pt) sowie problemlos das deutlich edlere Au (Tab. 5.7).

Meist werden für Austauschreaktionen, die zu metallischen Nanoröhren führen, Ag-Nanodrähte als Präkursorstrukturen verwendet [8], deren Morphologie bei weitem nicht so frei und so umfangreich variiert werden kann wie die stromlos erzeugter Ag-Nanoröhren. Daher soll hier die Eignung von Ag-Nanoröhren als Opfertemplat für die Herstellung komplexerer Nanostrukturen demonstriert werden. Die erste Reaktion wurde mit dem quartären Ammoniumsalz Tetraoctylammoniumbromid (6.1 mM, TOAB) als Moderator [59] sowie HAuCl_4 (3.9 mM) in Ethanol bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei Kontakt der Ag-Nanostrukturen mit der Reaktionslösung fand ein sofortiger Farbumschlag nach graublau statt. Zur Aufreinigung wurden die Strukturen mit Ethanol gewaschen und Ag-Halogenide mit Ammoniaklösung entfernt (1 Volumenteil Ammoniaklösung 33% auf 2 Volumenteile Wasser).

Abb. 5.56 zeigt REM-Bilder der Ag-Opfertemplate (Abb. 5.56 a,b) sowie der nach dem Austausch erzeugten Nanostrukturen (Abb. 5.56 c,d). Durch die Reaktion wurde die Röhrenmorphologie nicht maßgeblich verändert, aus den kompakten Wänden der Ag-Nanoröhren gingen durch den Austausch aber poröse Strukturen hervor. Da Ag und Au nahezu denselben Atomradius besitzen, kann der Volumenverlust durch das nicht äquimolare Verhältnis der Reaktanden erklärt werden (Gl. 5.10).

Oxidierter Form	Reduzierter Form	Standardpotential / V vs. SHE
$\text{AgCl} + \text{e}^-$	$\text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233
$[\text{RhCl}_6]^{3-} + 3\text{e}^-$	$\text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0.431
$\text{Ru(II)} + 2\text{e}^-$	Ru	0.455
$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^-$	$\text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.591
$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 4\text{e}^-$	$\text{Pt} + 6\text{Cl}^-$	0.68
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^-$	$\text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.755
$\text{Rh(III)} + 3\text{e}^-$	Rh	0.758
$\text{Ag(I)} + \text{e}^-$	Ag	0.7996
$\text{Pd(II)} + 2\text{e}^-$	Pd	0.951
$[\text{AuCl}_4]^- + 3\text{e}^-$	$\text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
$\text{Pt(II)} + 2\text{e}^-$	Pt	1.18

Tabelle 5.7.: Standardpotentiale ausgesuchter Edelmetalle (ggf. in Anwesenheit von Chlorid) [248]. Die für die Austauschreaktionen maßgeblichen Ag-Potentiale sind hervorgehoben.

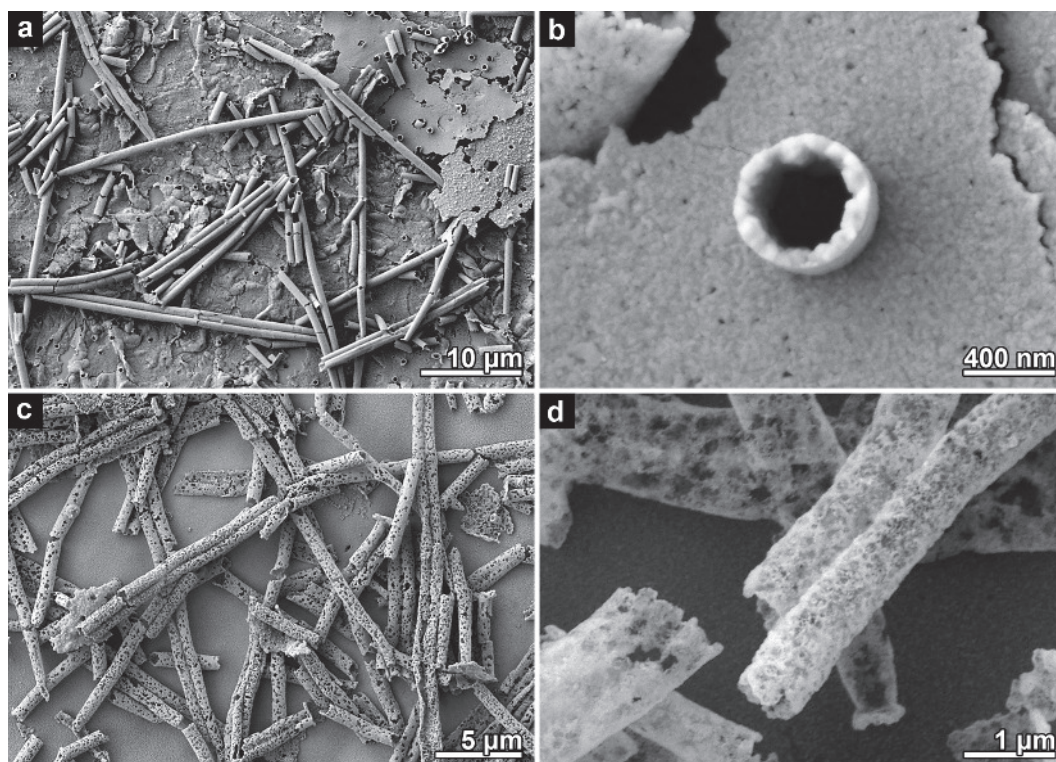


Abbildung 5.56.: REM-Aufnahmen der (a,b) als Opfertemplate fungierenden Ag-Präkursorstrukturen sowie der (c,d) daraus erhaltenen, porösen Au-Nanoröhren. Aufgrund der erhöhten Beschleunigungsspannung von 15 kV erscheinen die filigranen Wände der Nanoröhren im Bildteil (d) leicht transparent.



Bei quantitativem Umsatz beträgt der Volumenverlust also etwa 67%. Dieser Materialverlust kann vom System neben der Ausbildung poröser Strukturen [15, 66], wie sie hier gefunden wurde, auch durch die Entstehung einer massiven Schale realisiert werden [62], die oft noch deutliche Ag-Anteile enthält [58, 66]. Begünstigt wird die Ausbildung von Schalenstrukturen durch Opfertemplate hochdefinierter Kristallinität, wie sie z.B. bei formselektiven Nanopartikeln [8, 58], nicht aber im Fall der stromfrei synthetisierten Ag-Nanoröhren zu finden ist. Für die Ausbildung poröser Nanoröhren wird ein hoher Überschuss an der Austauschlösung benötigt. Große Wandstärken der Ag-Nanoröhren erschweren ebenfalls die vollständige Umsetzung.

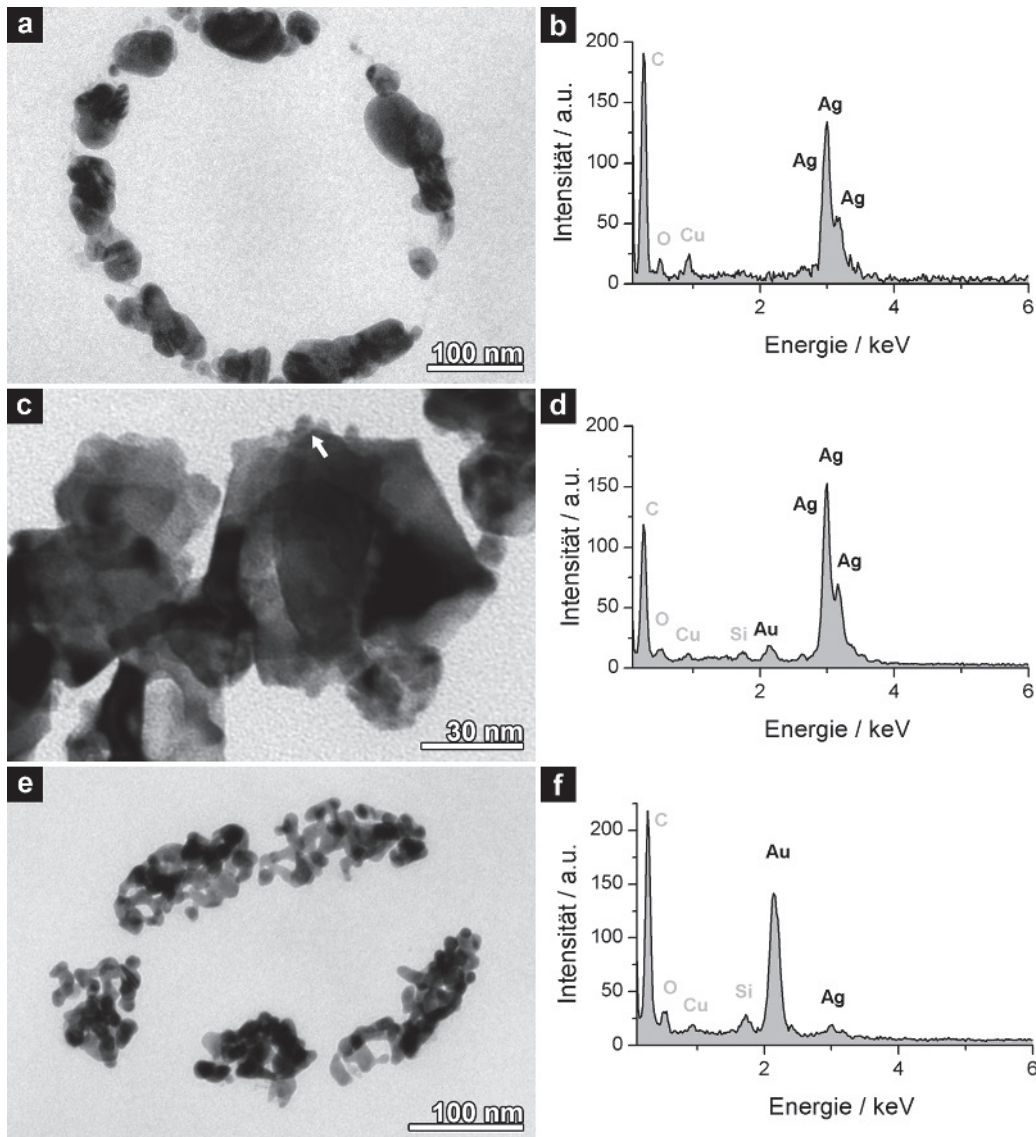


Abbildung 5.57.: Untersuchung des Übergangs der Ag-Präkursorstrukturen zu den porösen Au-Nanoröhren. Rechts neben den TEM-Bildern sind korrespondierende EDX-Spektren gezeigt, in denen die relevanten Elemente schwarz beschriftet wurden. **(a,b)** Ag-Nanoröhre vor der Austauschreaktion. **(c,d)** Zu Beginn der Austauschreaktion bildeten sich auf der Oberfläche der Ag-Röhrenwandungen Abscheidungen. Der weiße Pfeil markiert eine Gruppe kleiner, auf der Röhrenwand aufgewachsener Partikel. **(e,f)** Nach Umsetzung mit einem deutlichen Überschuss an Reaktionslösung wurde die Gestalt der Röhrenwände vollständig umgewandelt. Es wurden schwammartige Strukturen mit geringem Restgehalt an Ag erhalten. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung und Reskalierung der ursprünglichen Abbildung sowie die Nutzung zusätzlicher elektronenmikroskopischer Aufnahmen und EDX-Daten.

Mit TEM-Aufnahmen templateeingebetteter Nanoröhren konnte der Verlauf der Austauschreaktion verfolgt werden (Abb. 5.57). Vor dem Austausch bestanden die Nanoröhren aus den typischen, meist mehrere 10 nm großen Ag-Partikeln (Abb. 5.57 a,b). Zu Beginn der Austauschreaktion fand die Nukleation neuer Partikel auf dem Ag statt (Abb. 5.57 c), die Strukturen bestanden aber noch mehrheitlich aus Ag (Abb. 5.57 d). Bei fortgeschrittenem Reaktionsverlauf bildeten sich poröse Strukturen mit etwa 15 nm Segmentbreite aus (Abb. 5.57 e), die aber immer noch einen kleinen Anteil Ag enthielten (Abb. 5.57 f).

Analoge Umsetzungen der Ag-Nanoröhren mit Pd ergaben Hohlstrukturen (Abb. 5.58 a,b), mit Pt wurden aufgeraute und leicht poröse Wandungen erhalten (Abb. 5.58 c,d). Als Reaktionslösungen kamen dabei $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ und TOAB in Ethanol bzw. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ in Wasser mit identischen Konzentrationen an Additiv und Metallsalzen zum Einsatz.

Während der Austauschreaktionen trat ein gewisser Materialverlust auf, der sich in einer den metallisierten Templaten ähnelnden Färbung der durch die Poren geflossenen Reaktionslösung äußerte. Auch die ammoniakalische Reinigungslösung führte zum Verlust von Metall. Durch die Umsetzung des Ag-Gerüsts mit den Metallsalzen und die Entfernung der Ag-Halogenide entstanden offenbar lose Partikel, die aus den Röhren herausgeschwemmt wurden. Die im Templat verbliebenen Strukturen blieben verankert und waren auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten gegenüber dem Durchfluss mit Lösungen, die das Metall nicht angriffen, unempfindlich.

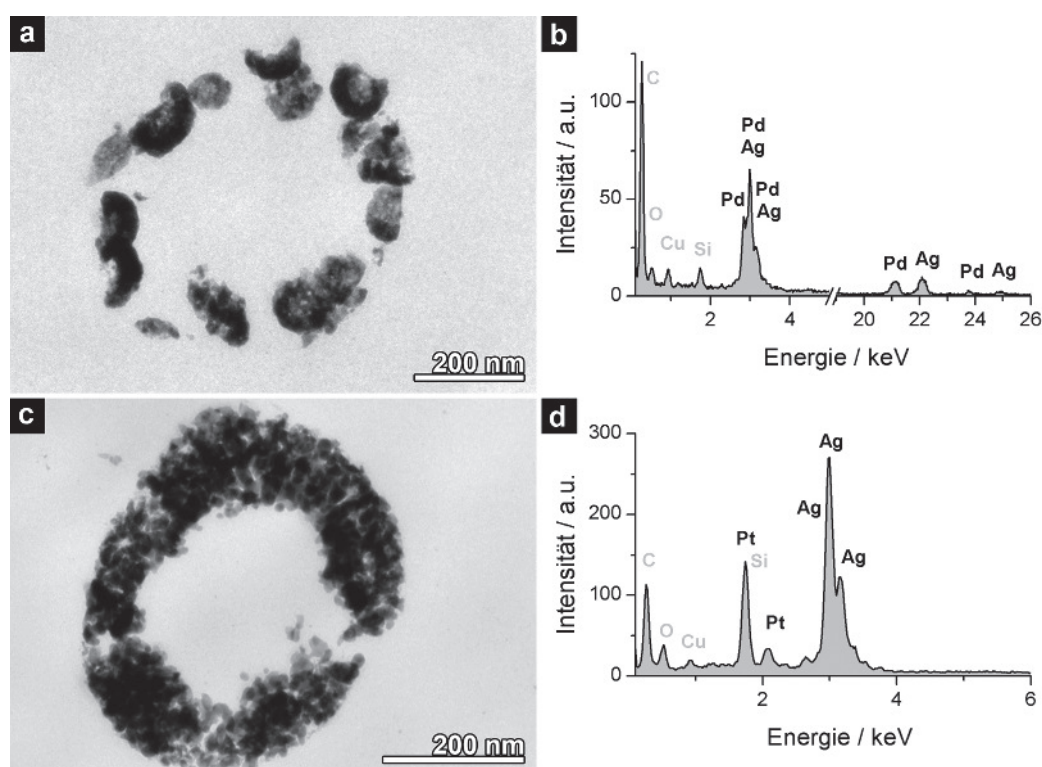


Abbildung 5.58.: Untersuchung der aus Ag-Nanoröhren durch Austausch mit überschüssigen Pd- und Pt-Salzlösungen erhaltenen Nanostrukturen. Rechts neben den TEM-Bildern sind korrespondierende EDX-Spektren gezeigt. (a,b) Nach dem Pd-Austausch wurden schalenartige Strukturen gefunden, die sich vermutlich um ursprünglich vorhandene Ag-Partikel gebildet haben. (d,e) Durch Austausch mit Pt entstanden aufgeraute Nanoröhrenwände mit einer gewissen Porosität. Die Teilabbildungen (c,d) wurden editiert entnommen aus [F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012), 578-584]. Copyright (2012): The Surface Science Society of Japan.

5.7.3 Anwendung der Ag- und Ag-Au-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion

Templatgeträgerte Ag-Nanoröhren sowie daraus durch Zementation mit Au abgeleitete Strukturen wurden in der in Kapitel 5.4.2 vorgestellten Nitrophenolreduktion im Durchflussreaktor-Aufbau eingesetzt. Um die Rolle der Abscheidungsrate auf die Homogenität hochaspektiger Nanoröhren zu untersuchen, wurden zwei Typen von Ag-Nanoröhren eingesetzt, die aus Reaktionslösungen unterschiedlichen pH-Werts abgeschieden wurden. Da en-basierte Bäder über günstige Reaktionsgeschwindigkeiten verfügen und die mit ihnen erhaltenen Nanoröhren hohe katalytische Aktivitäten und günstige Stabilitäten nach den Austauschreaktionen aufweisen, wurde dieser Ligand genutzt.

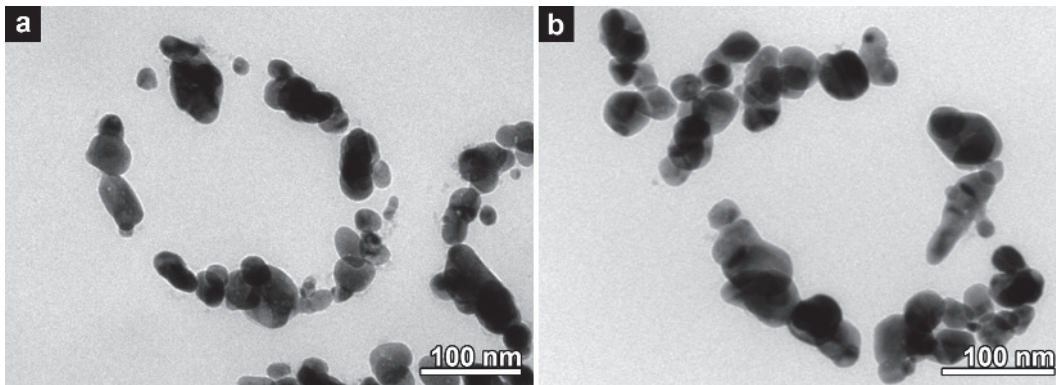


Abbildung 5.59.: REM-Aufnahmen der in der Durchflusskatalyse eingesetzten Ag-Nanoröhren. (a) Schnelle Abscheidung bei pH 11.6 (35 min). (b) Langsame Abscheidung bei pH 11.1 (225 min).

Die beiden den Proben zu Grunde liegenden Ag-Abscheidungen (schnelle Reaktion: pH = 11.6, langsame Reaktion: pH = 11.1) bewegten sich dabei im Regime kompakter Ag-Filme (siehe Abb. 5.54). Die Reaktionszeiten wurden so gewählt, dass an den Öffnungen der Nanoröhren in beiden Fällen vergleichbare Ag-Beladungen erhalten wurden (Abb. 5.59).

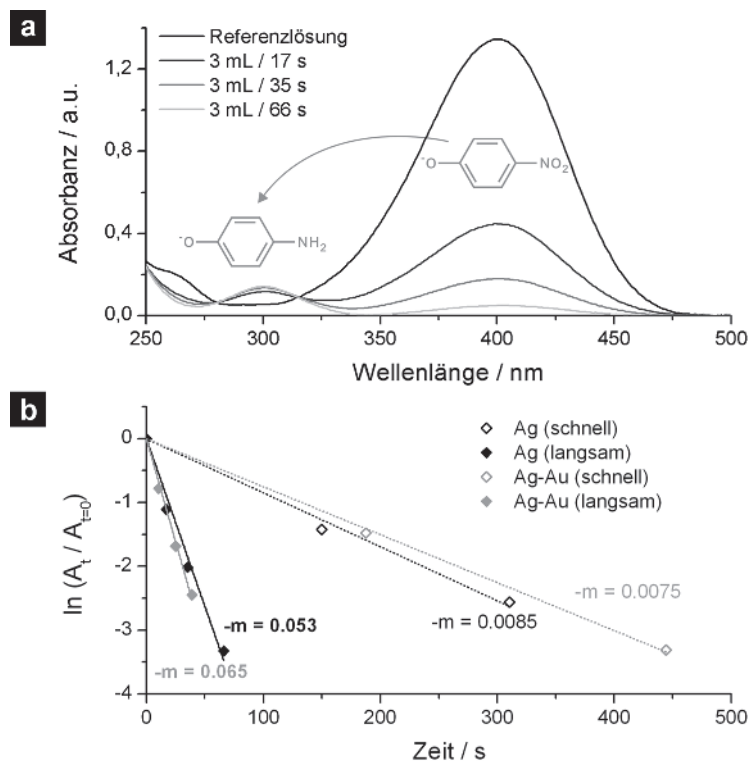


Abbildung 5.60.: (a) UV-Vis-Spektren der für die Ratenkonstantenberechnung der langsam abgeschiedenen Ag-Nanoröhren genutzten Lösungen (Referenzlösung sowie drei nach Durchfluss durch die Nanoröhren-membran erhaltene Lösungen). (b) Ermittlung der effektiven Ratenkonstanten gemäß Gl. 5.7 durch lineare Regression der Abnahme der logarithmierten relativen Absorbanz über die Zeit. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Nanotechnology 22 (2011), 415602]. Copyright (2011) IOP Publishing Ltd. Die Modifikation beinhaltet die Übersetzung, Reskalierung und Ergänzung der ursprünglichen Abbildung um die Edukt- und Produktmoleküle.

Abb. 5.60 fasst die Resultate der Durchflusskatalyseexperimente zusammen. Wie zu sehen ist, war der Einfluss der Reaktionsrate auf die katalytische Aktivität wesentlich ausgeprägter als der des Ag-Au-Austausches: Die mit Au modifizierten Nanoröhren ähnelten in ihrer Aktivität den Ag-Vorläuferstrukturen, jedoch war die effektive Ratenkonstante der unter Reaktionsverlangsamung erhaltenen Ag-Nanostrukturen etwa 6 mal so groß wie die der schnellen Ag-Abscheidung.

Da die Ag-Nanopartikel in beiden Fällen eine ähnliche Morphologie besaßen, kann dieser deutliche Aktivitätsunterschied auf die gleichmäßigere Bedeckung der inneren Templatoberfläche mit Ag und damit auf eine höhere Metallbeladung zurückgeführt werden. Dass im Fall des Au-Austausches trotz der durch die Ausbildung eines schwammartigen Netzwerks erwarteten Oberflächenvergrößerung keine Aktivitätssteigerung gefunden wurde, ist vermutlich auf eine hohe intrinsische Aktivität der Ag-Nanostrukturen zurückzuführen. Zu beachten ist allerdings, dass die Oberfläche gleichzeitig durch den Verlust an Au-Partikeln verringert wird.

Verglichen mit anderen Ag-Nanostrukturen wiesen die langsam abgeschiedenen Ag-Nanoröhren eine äußerst hohe Aktivität auf (Tab. 5.8), die sogar kolloidale Systeme mit ihrer großen spezifischen Oberfläche übertraf [336, 344, 380, 390, 391]. Gleichzeitig erübrigte sich durch die Verankerung der Nanopartikel im Polymertemplat eine Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch, wie sie in kolloidalen Systemen benötigt wird (z.B. durch Filtration oder magnetische Rückgewinnung [336, 391]). Aufgrund der Immobilisierung der Partikel in den Nanoröhren konnte kein Partikelverlust festgestellt werden. Die Verankerung von Ag-Nanopartikeln in einem Film aus schwellfähigem Polymer als eine ebenfalls aufarbeitungsfreie Strategie lieferte trotz der im Vergleich zu der Nanoröhren-Membran 17.5-fachen äußeren Oberfläche und der Erreichbarkeit der inneren Katalysatorpartikel durch Diffusion eine um etwa den Faktor 5 geringere effektive Geschwindigkeitskonstante [251]. Als Gründe für die höhere Aktivität der Ag-Nanoröhrenmembran können deren strukturierte, durch die Ionenspurätzung deutlich vergrößerte innere Oberfläche und die Abwesenheit einer Diffusionsbarriere vor den katalytisch wirksamen Nanopartikeln genannt werden.

Katalysatorsystem	$k_{\text{eff}} / 10^{-2} \text{s}^{-1}$
Ag-Nanoröhren (diese Arbeit, langsam abgeschieden)	5.3
Fe ₂ O ₃ -Ag-Nanokomposit bei 35 °C [391]	1.5
Polyvinylalkohol-Film mit eingebetteten Ag-Nanopartikeln [251]	1.04
kolloidale Ag- Nanopartikel [390]	0.95
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -Ag -Nanokomposit [336]	0.767
Ag-Nanopartikel auf Ionenaustauscher bei 30 °C [334]	0.53
Alginate-Nanokapseln mit eingebetteten Ag-Nanopartikel [344]	0.0123

Tabelle 5.8.: Vergleich der Aktivität der Ag-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion mit anderen nanostrukturierten Ag-Katalysatoren.

Zwischenfazit

Durch die Variation der Liganden und die Anpassung des pH-Werts konnte die stromlose Ag-Abscheidung aus Tartratbädern auf die Bedürfnisse der Synthese hochaspektiger Nanoröhren angepasst werden. Die Reaktionsbedingungen beeinflussten neben der Kinetik gleichzeitig die Morphologie der erhaltenen Strukturen. Langsame Abscheidungen neigen zur Ausbildung poröser Ag-Filme, während hohe Reaktionsraten geschlossene Ag-Filme begünstigen. Je nach Anwendungsfeld können beide Strukturvarianten vorteilhaft sein. So profitieren elektrische Anwendungen von der höheren Leitfähigkeit dichter Metallfilme [187], während für die Herstellung superhydrophober Oberflächen raue Strukturen erforderlich sind [258, 259]. Die Möglichkeit, mit Hilfe der Saatkeimdichte (siehe Kapitel 4) und der Abscheidungsbedingungen die Porosität und Morphologie der abgeschiedenen Ag-Filme und der daraus aufgebauten Nanostrukturen zu beeinflussen, macht die vorgestellte Synthese hochinteressant für die Herstellung von SERS-Substraten [43, 47, 376]. Durch Reaktion mit verschiedenen Edelmetallsalzlösungen wurde gezeigt, dass Ag-Nanoröhren vielseitige Opfertemplate darstellen, die die Herstellung unterschiedlich strukturierter und zusammengesetzter, bimetallischer Nanostrukturen erlauben. Die Ag-Nanoröhren erwiesen sich als hochaktive Katalysatoren für die Reduktion von Nitrophenol. Dabei betont die starke Abhängigkeit der effektiven Ratenkonstanten von der Geschwindigkeit der Ag-Abscheidung nochmals die Bedeutung einer genügend verlangsamten Metallisierungsreaktion für die Homogenität stromfrei synthetisierter Nanoröhren.

5.8 Gruppe-11-Metalle: Gold

Wie in Kapitel 2.2.3 dargelegt wurde, stellt Au für die stromfreie Synthese von Nanoröhren in ionenspurgeätzten Templates das bei Weitem am häufigsten eingesetzte Metall dar. Trotz der häufigen Reproduktion der Synthese von Martin [136] wurde nur eine geringe Zahl an mechanistischen Studien publiziert [22, 23]. Auch in diesen wurde gegenüber dem von Martin benutzten Abscheidungsbad abseits von Konzentrationsänderungen keine grundsätzliche Modifikation der Badzusammensetzung vorgenommen. Trotz der erfolgten Optimierungen verblieb die mittlere Partikelgröße bei etwa 30 nm [22, 23], was die Ausbildung von Nanoröhren mit geringen Durchmessern verhinderte. Zudem zeigten sich entlang der Nanoröhren aufgrund der relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeit deutliche Wandstärkenunterschiede [22, 132].

Eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Einführung eines stärkeren Liganden fällt in diesem System schwer, da der benutzte Ligand Sulfid das Au(I)-Kation bereits beträchtlich stabilisiert, wie aus der deutlichen Verringerung des Standardpotentials des unkomplexierten Au(I) um mehr als 1.5 V in Gegenwart von Sulfid hervorgeht (Tab. 5.9). Der Ligand Cyanid führt neben der deutlich effektiveren thermodynamischen Stabilisierung des Metallkations (Tab. 5.9) zu einer starken Vergiftung von Au-Oberflächen [177]. Diese Strategie war daher nicht für eine Modifikation der Martin-Synthese geeignet und führte in Versuchen zur vollständigen Unterbindung der Metallabscheidung [213]. Sulfid füllt - wie viele der in dieser Arbeit erwähnten Reagenzien - eine Doppelrolle aus, da es neben einem Liganden gleichzeitig ein mögliches Reduktionsmittel für die Au-Quelle Disulfidaurat darstellt (Tab. 5.9). Üblicherweise wird diese Reaktion nicht beobachtet, bei einer erhöhten Temperatur von 75 °C wurde aber eine entsprechende Reaktivität gefunden [392].

Oxidierter Form	Reduzierter Form	Standardpotential / V vs. SHE
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93 [248]
$[\text{AuCN}_2]^- + \text{e}^-$	$\text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0.60 [393]
$[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{e}^-$	$\text{Au} + 2(\text{SO}_3)^{2-}$	0.116 [394]
$\text{Au(I)} + \text{e}^-$	Au	1.692 [248]

Tabelle 5.9.: Standardpotentiale des Redoxpaares Sulfid-Sulfat sowie ausgesuchter Au(I)-Komplexe.

Neben einer Variation der Oxidationskraft des Metallkations ist es auch möglich, die katalytische Aktivität der durch die Abscheidung erzeugten Metalloberfläche herabzusetzen, um die Reaktion zu verlangsamen. In der Diplomarbeit des Autors [213] wurde entsprechend dieser Strategie durch die Reinterpretation des Nanopartikel-Schutzreagenzes DMAP [319–324] als Moderator für die stromlose Au-Abscheidung ein signifikant verbessertes Verfahren für die Nanoröhrenherstellung vorgestellt. Im folgenden Kapitel wird die Fähigkeit dieser Synthese zur Herstellung kleinster Nanoröhren demonstriert und die Möglichkeit zur Nutzung anderer Pyridinderivate ausgelotet. In Kapitel 5.8.2 folgt die Nutzung der Au-Nanoröhren in der Durchflusskatalyse. Schließlich wird in Kapitel 5.8.3 mit der Einführung spezifisch adsorbierender Anionen eine alternative Möglichkeit zur Modifikation der stromlosen Herstellung von Au-Nanoröhren aufgezeigt. Insgesamt vier Publikationen beinhalten Resultate dieses Kapitels [241, 395–397].

5.8.1 Stromlose Synthese von Au-Nanoröhren mit Pyridinen

Da DMAP wasserlöslich ist, kann es stromlosen Abscheidungsbadern problemlos zugefügt werden. Es adsorbiert reversibel auf Au-Oberflächen, wobei die Adsorptionsstärke durch Protonierung herabgesetzt werden kann [322, 324]. Dabei ändert sich gleichzeitig der Adsorptionsmodus: Während sich DMAP vermutlich über das elektronenreiche Pyridin-Stickstoffatom in senkrechter Stellung des Moleküls σ -artig an die Metalloberfläche bindet [321], ist diese Koordinationsstelle im korrespondierenden Pyridiniumion durch ein Proton besetzt. In diesem Fall erfolgt die Adsorption in paralleler Anordnung des Moleküls zur Metalloberfläche durch π -Bindung [321]. Abb. 5.61 fasst diese Reaktionen schematisch zusammen.

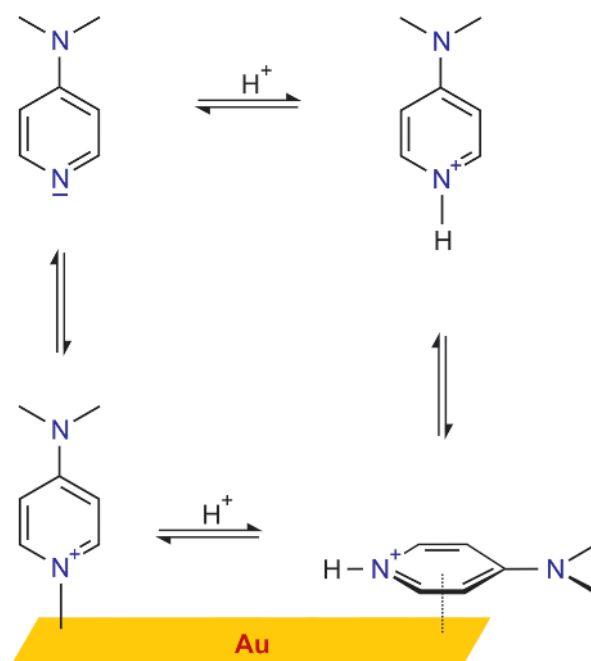


Abbildung 5.61.: Schema der an der Grenzfläche zwischen elementarem Au und einer DMAP-haltigen Lösung auftretenden Gleichgewichte unter Berücksichtigung der möglichen Protonierung des DMAP. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Langmuir 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Aufgrund des Gleichgewichtscharakters der DMAP-Adsorption und der Möglichkeit der Protonation kann die Reaktionsrate der Au-Abscheidung durch Variation der DMAP-Konzentration und des pH-Werts kontinuierlich eingestellt werden [213]. Da gleichzeitig mit der Reaktionsgeschwindigkeit die Partikelgröße abnimmt [213], erlaubt die optimierte stromfreie Au-Abscheidung die Herstellung dünnwandigerer und schmalere Nanoröhren, als dies mit der konventionellen Synthese möglich ist [22, 23]. Zur Überprüfung der Eignung der optimierten Synthese zur Fertigung extrem hochaspektiger Nanoröhren wurden ionenspurgeätzte Templates mit etwa 50 nm Porendurchmesser stromlos mit Au beschichtet. Die erhaltenen Strukturen sind in Abb. 5.62 gezeigt. Zwar kollabierten die extrem dünnwandigen Röhren nach Entfernung des Templates (Abb. 5.62 a), aber deren Hohlstruktur konnte mit TEM-Aufnahmen eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 5.62 b). Die gute Abformung schmalporiger Templates erlaubte zudem die erfolgreiche Nutzung der Au-Nanoröhren in Experimenten zum permselektiven Transport [397].

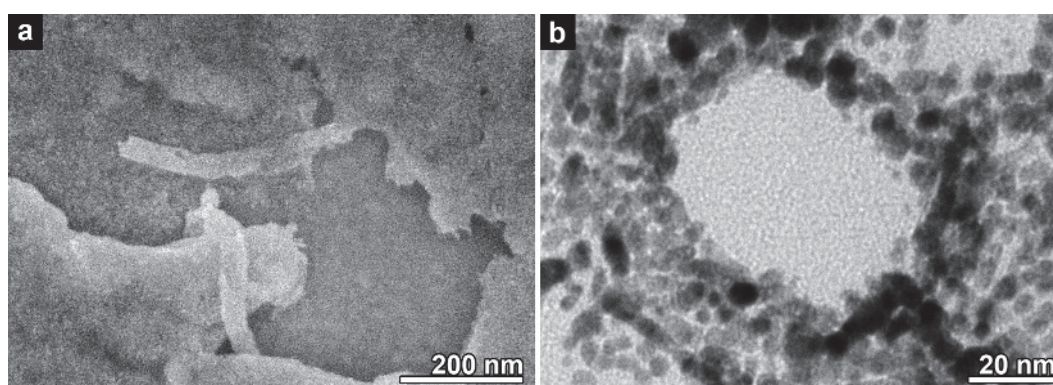


Abbildung 5.62.: Elektronenmikroskopische Charakterisierung in Gegenwart von DMAP erhaltener, schmaler Au-Nanoröhren. (a) REM-Aufnahme von Au-Nanoröhrenfragmenten. (b) TEM-Aufnahme des Eingangs einer Nanoröhre. Editiert entnommen aus [F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012), 578-584]. Copyright (2012): The Surface Science Society of Japan.

Aufgrund der ausgezeichneten, unter DMAP-Einsatz erzielten Resultate wurden neben der Stammverbindung verschiedene Pyridinderivate als Additive in der stromlosen Herstellung von Au-Nanoröhren getestet. Um einen maximalen mesomeren Einfluss auf den Pyridinstickstoff zu gewährleisten und sterische Effekte zu minimieren, die einer senkrechten Adsorption entgegenstehen, wurden ausschließlich in der 4-Position substituierte Pyridine verwendet. Genutzt wurden neben 4-Hydroxypyridin, das mit der Ketoform im tautomeren Gleichgewicht steht, die Stammverbindung Pyridin sowie die elektronenarmen Varianten 4-Cyanopyridin und Isonikotinsäure. Da sich die Adsorptionseigenschaften der Pyridinvarianten von der des DMAP teilweise unterscheiden - so kann das Cyanopyridin sowohl mit dem aromatischen Ring, der Nitrilgruppe als auch mit dem Pyridinstickstoff an Au binden [398] - gestaltet sich eine direkte Korrelation der Modifikation der Pyridinstruktur und des gefundenen Einflusses auf die stromlose Abscheidung schwierig. Aus dem Grad der Reaktionsverlangsamung kann allerdings auf die Wechselwirkungsstärke mit der Au-Oberfläche geschlossen werden. Alle Bäder wiesen einen pH von etwa 10.5 auf und enthielten 7 mM Au(I), 125 mM Sulfit, 625 mM Formaldehyd und 50 mM Pyridin(derivat). Die Abscheidungen erfolgten bei 8 °C für etwa 27 h.

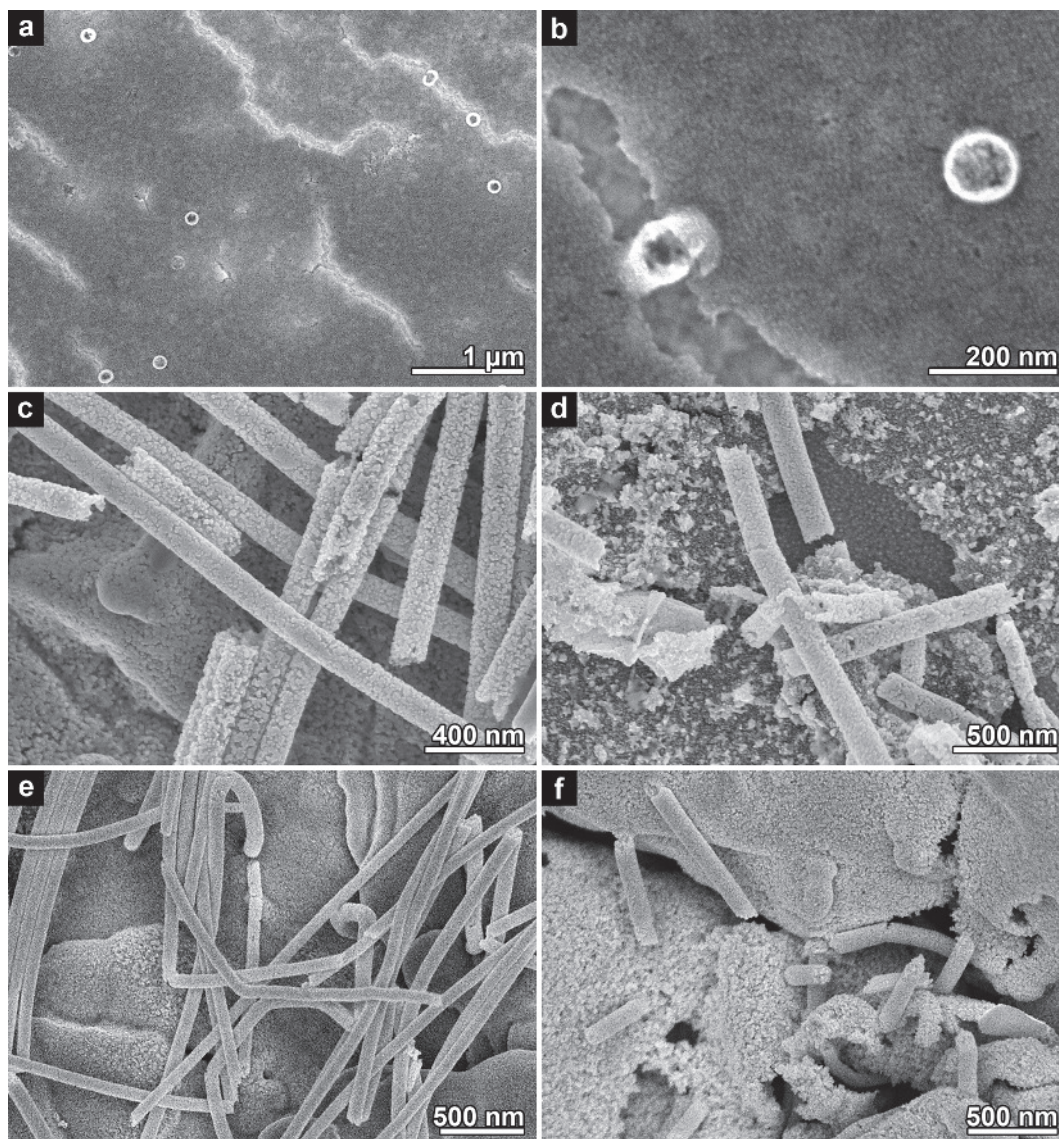


Abbildung 5.63.: REM-Aufnahmen von Au-Nanoröhren, die in Gegenwart unterschiedlicher Pyridine bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen erhalten wurden. **(a,b)** DMAP-Referenz. **(c)** Verwendung von 4-Hydroxypyridin. **(d)** Verwendung von Pyridin. **(e)** Verwendung von 4-Cyanopyridin. **(f)** Verwendung von Isonikotinsäure.

Alle Synthesen führten zur Ausbildung von Nanoröhren in den Templaten (Abb. 5.63). Die stärkste Reaktionsverlangsamung - sichtbar durch die geringste Wandstärke und die fragilsten Röhren - wurden im Fall des DMAP gefunden (Abb. 5.63 a,b). Die anderen Abscheidungen (Abb. 5.63 c-f) führten zu dickeren Filmen, die aus größeren Au-Partikeln bestanden und freistehende Nanoröhren ergaben. Im Fall der Isonikotinsäure lösten sich nach der Abscheidung Au-Partikel aus dem Film, was auf eine vergleichsweise lose Anordnung schließen lässt. Offenkundig ist das sehr elektronenreiche DMAP aufgrund seiner intensiven Wechselwirkung mit Au-Oberflächen am besten geeignet, um die Reaktionsrate zu verringern. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der effektiven Stabilisierung phasentransferierter Au-Kolloide durch DMAP, während andere Pyridinderivate die Partikelagglomeration nicht unterdrücken konnten [319]. Jedoch zeigen die getätigten Experimente, dass hochaspektige Au-Nanoröhren auch mit den anderen Pyridinvarianten zugänglich sind - gegenüber pyridinfreien Bädern [213] wurde in allen hier durchgeführten Reaktionen eine Verbesserung des Nanoröhrenwachstums beobachtet.

5.8.2 Anwendung unter DMAP-Einsatz erhaltener Au-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion

Da die Bindung an die Au-Oberfläche reversibel ist [331], kann das DMAP einfach durch Waschen der Strukturen entfernt werden, was zur Exposition ungeschützter Nanopartikeloberflächen führt. Daraus resultiert eine potentiell hohe Eignung für katalytische Anwendungen [331]. Diesem Konzept folgend wird hier die Nutzung von Au-Nanoröhren als Durchflussreaktoren beschrieben.

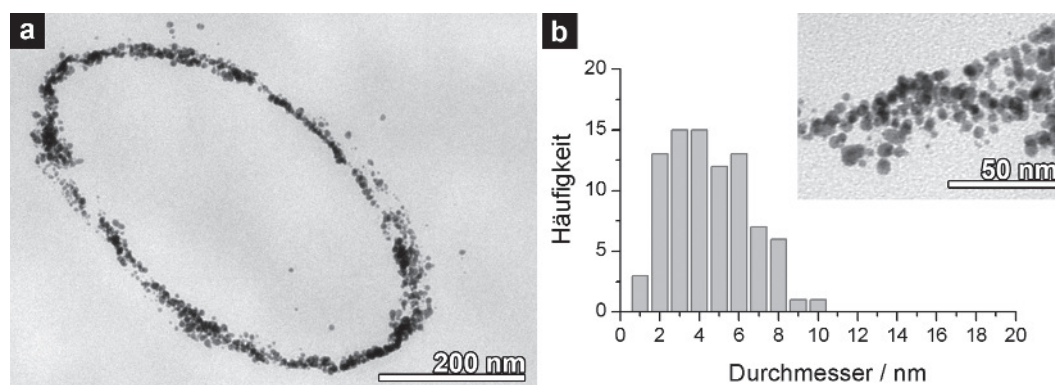


Abbildung 5.64.: (a) TEM-Bild der Au-Nanoröhren, die in der Durchflusskatalyse eingesetzt wurden. (b) Partikelgrößenverteilung und höher aufgelöste TEM-Aufnahme einer Nanoröhrenwand. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, *Langmuir* 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Genutzt wurden dabei Nanoröhren, die zur Erleichterung des Flusses einen Durchmesser von etwa 500 nm besaßen. Da lange Reaktionszeiten und hohe pH-Werte zur Versprödung der Template führten, die während der mechanischen Belastung durch den Reaktionslösungsstrom Rissbildung verursachte, wurde ein Bad mit einem moderaten pH-Wert von 9.6 und einer DMAP-Konzentration von 92 mM verwendet. Um eine möglichst vollständige Au-Bedeckung zu gewährleisten, wurde die tolerierbare Reaktionszeit maximiert. Nach einer Abscheidungszeit von 22 h bei 8 °C wurden filigrane Au-Nanoröhren mit einer Wandstärke von etwa 15 nm erhalten (Abb. 5.64 a). Im Vergleich mit den typischen Abscheidungs geschwindigkeiten DMAP-freier Bäder von etwa $30 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ zu Beginn der Reaktion [22] wird die drastische Verlangsamung der Reaktion durch das Additiv deutlich. Auch die Partikelgröße wurde mit einem Wert von $5.0 \pm 2.1 \text{ nm}$ (Abb. 5.64 b) gegenüber der Standardabscheidung deutlich um etwa den Faktor 6 verringert [22, 23]. EDX-Messungen bestätigten die erwartete Zusammensetzung der Nanoröhren (Abb. 4.09 d).

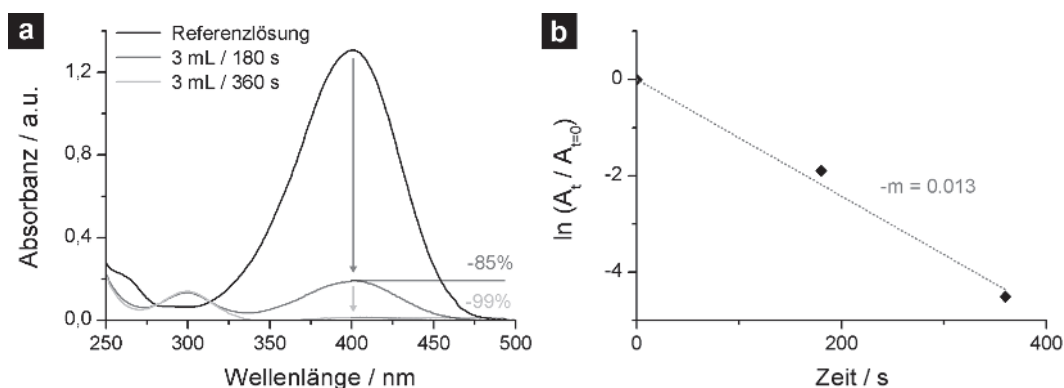


Abbildung 5.65.: (a) UV-Vis-Spektren der für die Ratenkonstantenberechnung der Au-Nanoröhren genutzten Lösungen (Referenzlösung sowie zwei nach Durchfluss durch die Nanoröhrenmembran erhaltene Lösungen). (b) Ermittlung der effektiven Ratenkonstanten gemäß Gl. 5.7 durch lineare Regression der Abnahme der logarithmierten relativen Absorbanz über die Zeit. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, *Langmuir* 27 (2011), 430-435]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Die Nutzung der Au-Nanoröhrenmembran als Durchflussreaktor ergab eine effektive Geschwindigkeitskonstante der Nitrophenolreduktion von $1.3 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ (Abb. 5.65). Dies ist im Vergleich mit den anderen in dieser Arbeit vorgestellten, optimierten Nanoröhrenmembranen der geringste Wert (siehe Tab. 5.10). Verglichen mit den durch Zementation von Au auf Ag gewonnenen, porösen Au-Nanoröhren ist die effektive Ratenkonstante um etwa den Faktor 5 niedriger. Erklärt werden kann die vergleichsweise geringe Aktivität durch die höhere Metallbeladung und eine rauere Struktur (Ag-Nanoröhren, durch Austausch an Ag erhaltene Au-Nanoröhren) sowie eine höhere intrinsische Aktivität anderer Metalle im Vergleich zu Au (Pd-Nanoröhren). Zusätzlich enthält Tab. 5.10 die aus den Geschwindigkeitskonstanten berechneten Nanoröhrenlängen, die bei einem Fluss von $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durch eine kreisrunde Membran von 1 cm Durchmesser benötigt werden, um einen Umsatz von 99% zu erzielen (Annahme: die katalytische Aktivität ist entlang der Röhren konstant). Trotz des relativ schnellen Flusses sind nur geringe Wegstrecken für die nahezu vollständige Umsetzung des Edukts erforderlich (stets $< 0.1 \text{ mm}$). Daher sind alle Nanoröhrentypen in der Nitrophenolreduktion als sehr effektive Durchflussreaktoren einzuschätzen.

Katalysatorsystem	k_{eff} / 10^{-2}s^{-1}	für 99% Umsatz benötigte Nanoröhrenlänge / μm
Pd-Nanoröhren (Kapitel 5.4.2)	6.9	11
schwammartige Au-Nanoröhren (Kapitel 5.7.3)	6.5	12
Ag-Nanoröhren (Kapitel 5.7.3)	5.3	15
Au-Nanoröhren (Kapitel 5.8.2)	1.3	60

Tabelle 5.10.: Zusammenfassung der Aktivitäten der in dieser Arbeit vorgestellten metallischen Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion.

Verglichen mit der Aktivität anderer Au-Katalysatorsysteme sollte die katalytische Leistungsfähigkeit der Au-Nanoröhren von der Abwesenheit von Schutzreagenzien profitieren. Diese Vermutung wird durch Katalysatortests mit den in Kapitel 5.9 vorgestellten, ebenfalls aus Edelmetall-Nanopartikeln aufgebauten Nanoröhren gestützt. Diese Strukturen enthalten Thiole als sehr wirksame Adsorbatbildner [399] und wiesen keine signifikante Aktivität in der Nitrophenolreduktion auf. Unter Einsatz von Polyelektrolyten als vergleichsweise schwache Stabilisatoren konnten Au-Nanopartikel-basierte Membranreaktoren mit ausgezeichneten Umsätzen realisiert werden [400, 401]. Verglichen mit anderen Au-Katalysatoren ist die für Au-Nanoröhren gefundene Aktivität gerade bezüglich ebenfalls membranbasierter Strukturen (stromlos mit Au beschichtete AAO-Membranen [402], Au-Nanopartikel enthaltende Mehrschichtsysteme [403]) als hoch zu beurteilen (Tab. 5.11), auch wenn einige kolloidale Systeme größere effektive Geschwindigkeitskonstanten aufweisen [333, 390, 404, 405].

Katalysatorsystem	k_{eff} / 10^{-2}s^{-1}
polymerstabilisierte kolloidale Au-Nanopartikel [404]	4.39
Au-Nanopartikel-Kolloid [390]	1.752
Au@SiO ₂ -Nanoreaktoren [333]	1.4
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -Au-Komposit-Nanopartikel [405]	1.4
Au-Nanoröhren (diese Arbeit)	1.3
Au-Nanopartikel-bedeckte SiO ₂ -Nanoröhren [199]	1.064
Au-Nanopartikel-bedeckte Polymerkugeln (PMMA) [338]	0.79
Au-Nanopartikel-bedeckte Polymerkugeln (PS) [406]	0.61
Alginat-Nanokapseln mit eingebetteten Au-Nanopartikeln [344]	0.736
stromlos mit Au beschichtete AAO-Membran [402]	0.22
Au-Nanopartikel-bedeckte mesoporöse Böhmit-Filme [407]	0.172
Au-Nanopartikel-bedeckte Ionenaustauscherharz-Kugeln [408]	0.02747
Schicht-für-Schicht-assemblierte Au-Nanopartikel-Chitosan-Filme (10 Lagen) [403]	0.014

Tabelle 5.11.: Vergleich der Aktivität der Au-Nanoröhren in der Nitrophenolreduktion mit anderen nanostrukturierten Au-Katalysatoren.

5.8.3 Nutzung spezifisch adsorbierender Anionen in der stromlosen Au-Nanoröhrensynthese

In der Synthese formkontrollierter Au-Nanopartikel sind Halogenide oder halogenidhaltige Substanzen wie etwa quartäre Ammoniumsalze übliche, zur Modifikation der Oberflächenreaktivität genutzte Additive [172, 409]. Halogenide bilden auf Au-Oberflächen spezifische Adsorbate [243] und können das Wachstum von Nanopartikeln auch in sehr geringer Konzentration entscheidend beeinflussen [410, 411]. Da sowohl in der stromlosen Metallabscheidung als auch in der kolloidalen Nanopartikelsynthese dem autokatalysierten Wachstum von Metallkeimen eine tragende Rolle zukommt, sollten in diesen Gebieten eingesetzte Strategien wechselseitig nutzbar sein. Diesem Gedanken folgend, werden in diesem Kapitel Modifikationen der stromlosen Au-Abscheidung vorgestellt, die auf dem Zusatz verschiedener Halogenide (Chlorid, Bromid, Iodid) aufbauen. Durch diese Additive ist sowohl eine Verlangsamung als auch eine Beschleunigung von Grenzflächenreaktionen möglich. In dem hier vorgestellten Fall ist es denkbar, dass die recht kompakten Adsorbatschichten die Aktivierungsenergie der beiden Teilreaktionen (Reduktion von Au(I) und Eingliederung des Au, Oxidation von Formaldehyd) sowohl verringern als auch vergrößern können.

Konkurrenz zwischen Adsorption und Komplexbildung

Da die genannten Anionen auch in der Stöchiometrie 2:1 an Au(I) koordinieren können, sei der Beschreibung der Versuche eine rechnerische Überprüfung der möglichen Komplexbildung vorangestellt. Ausgangspunkt ist hierbei die Nernst-Gleichung (Gl. 2.2) sowie die Verbindung zweier Liganden mit einem einwertigen Metallkation (Gl. 5.11) und der Gleichgewichtskonstanten K dieser Reaktion (Gl. 5.12, die in eckige Klammern gesetzten Größen entsprechen hier den Konzentrationen der jeweiligen Spezies).



$$K = \frac{[ML_2^+]}{[M^+][L]^2} \quad (5.12)$$

Unter der Annahme, dass die Erniedrigung des Potentials $E(L)$ des gemäß Gl. 5.11 gebildeten Metallkomplexes gegenüber dem Potential E des lediglich solvatisierten Metallkations auf die verringerte Konzentration „freier“ Metallionen in Anwesenheit des Liganden $[M^+(L)]$ zurückzuführen ist, ergibt sich:

$$\Delta E = E - E(L) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^+]}{[M^+(L)]} \quad (5.13)$$

Die durch den Liganden verringerte Konzentration freier Metallkationen in Gl. 5.13 kann unter Einbezug der Komplexbildungskonstanten (Gl. 5.12) substituiert werden:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^+][L]^2 K}{[ML_2^+]} \quad (5.14)$$

Nimmt man in beiden Fällen (Anwesenheit und Abwesenheit des Liganden) eine identische Startkonzentration des Metallkations sowie einen nahezu quantitativen Umsatz der Komplexbildung an (starke Liganden), so ist $[M^+] = [ML_2^+]$, und Gl. 5.14 vereinfacht sich zu:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln([L]^2 K) \quad (5.15)$$

Dieses Vorgehen ist bei der Nutzung von Standardpotentialen zulässig, da sich diese auf Lösungen einer definierten Aktivität von $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ beziehen. Vergleicht man nun die Potentiale zweier Liganden L und L' identischer Überschusskonzentration in Analogie zu Gl. 5.14, so ergibt sich das Verhältnis K'/K'' der Komplexbildungskonstanten zu:

$$\frac{K'}{K''} = e^{(E'' - E') \frac{zF}{RT}} \quad (5.16)$$

Für das monovalente Au(I)-Kation und eine Temperatur von 298 K ergibt sich für jeden Größenordnungsunterschied in den Komplexbildungskonstanten ein Potentialschritt von 59 mV. Der Komplex mit dem negativeren Standardpotential ist dabei der stärkere.

Bei bekannten Standardpotentialen können gemäß Gl. 5.16 die Verhältnisse der Komplexbildungskonstanten ermittelt werden (siehe Tab. 5.12). Grundlage der Vergleiche ist stets die genutzte Au-Quelle Disulfitoaurat. Alle aufgeführten Liganden besitzen im Vergleich zu Sulfit wesentlich geringere Affinitäten zu Au(I). Daher kann in den im Folgenden gezeigten Experimenten mit ihren stets vorliegenden Sulfitüberschüssen davon ausgegangen werden, dass die zugefügten Additive nicht in nennenswertem Umfang als Liganden wirksam werden.

Oxidierter Form	Reduzierte Form	Standardpotential / V vs. SHE	K_{Sulfit}/K
$[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + e^-$	$\text{Au} + 2\text{SO}_3^{2-}$	0.116 [394]	1
$[\text{AuI}_2]^- + e^-$	$\text{Au} + 2\text{I}^-$	0.58 [393]	$7.0 \cdot 10^7$
$[\text{AuBr}_2]^- + e^-$	$\text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.959 [248]	$1.8 \cdot 10^{14}$
$[\text{AuCl}_2]^- + e^-$	$\text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1.152 [412]	$3.3 \cdot 10^{17}$

Tabelle 5.12.: Standardpotentiale der relevanten Au(I)-Komplexe und daraus berechnete Komplexbildungskonstantenverhältnisse zum Disulfitoaurat(I).

Die Basis für die folgenden Abscheidungen bildeten Au-Bäder der Zusammensetzung 7 mM Au(I), 125 mM Na₂SO₃, 100 mM EDTA und 625 mM Formaldehyd. Das EDTA erfüllte die Aufgabe eines Koliganden und Puffers. Neben einer halogenidfreien Referenzsynthese wurde die Wirkung des Zusatzes von Cl⁻, Br⁻ und I⁻ zu den Reaktionslösungen untersucht. Zunächst wurden Additivkonzentrationen von 0.1 M genutzt, die aber verringert werden mussten, um für die Nanoröhrensynthese geeignete Abscheidungslösungen zu erhalten. Alle Synthesen wurden mit einfach aktivierten Templaten bei 8 °C durchgeführt, der pH-Wert der Bäder wurde auf 9,4 eingestellt.

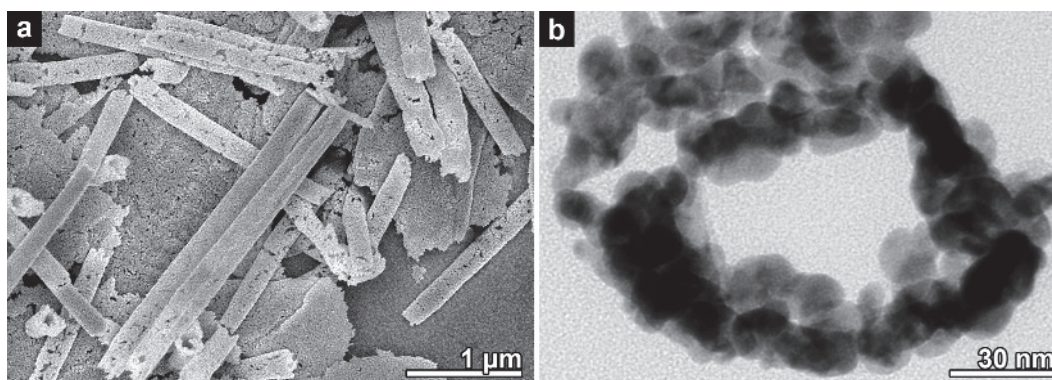


Abbildung 5.66.: Elektronenmikrographische Charakterisierung der im Grundabscheidungsbad erhaltenen Au-Nanoröhren. **(a)** REM-Aufnahme von Röhrenfragmenten. **(b)** TEM-Aufnahme eines Röhrenquerschnitts. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, *Journal of Nanomaterials* 2012 (2012), 104748] (Creative Commons Attribution License).

Halogenidfreie Bäder waren aufgrund ihrer relativ hohen Reaktionsrate ungeeignet, um im gesamten Templat stabile Nanoröhren auszubilden - vielmehr zerbrachen die Strukturen nach einigen Mikrometern (Abb. 5.66 a). Die entsprechenden Au-Filme und -Röhrenwände waren aus etwa 15 - 20 nm großen Partikeln aufgebaut (Abb. 5.66 b). Im Gegensatz dazu konnten durch den Zusatz von Halogeniden nach Verringerung der Halogenidkonzentrationen sehr stabile Abscheidungs-bäder erhalten werden, die das langsame Wachstum hochaspektiger und freistehender Nanoröhren ermöglichten (Abb. 5.67). Vor allem die stark mit Au interagierenden Vertreter Bromid und Iodid [243] erforderten hierbei eine deutliche Konzentrationserniedrigung, um zu gleichmäßigen, stabilen Strukturen zu gelangen und homogene Nukleation zu vermeiden. Dass Bromid und Iodid bereits in katalytischen Konzentrationen ausgeprägte Wirkungen zeigten (in den hier vorgestellten Reaktionen trafen 28 Au(I)-Ionen auf 1 Halogenidion), stützt den vorgeschlagenen Mechanismus, der nicht auf die stöchiometrische Umsetzung des Additivs mit dem Metallpräkursor angewiesen ist, und steht in Einklang mit anderen Untersuchungen, in denen bereits Spuren von leicht polarisierbaren Halogeniden einen deutlichen Einfluss auf das Wachstum von Au-Nanopartikeln zeigten [410, 413].

Im Chlorid-System wurden nur schwach vernetzte Filme erhalten, die während der Aufarbeitung einem Partikelverlust unterlagen, der zur Ausbildung poröser Au-Filme und -Nanoröhren führte (Abb. 5.67 a,b). Die unter Einsatz von Bromid erhaltenen, stark aufgerauten Filme bestanden aus kantigen Partikeln und führten zur Ausbildung freistehender Nanoröhren (Abb. 5.67 c,d). Aufgeraute und komplex geformte Au-Nanopartikel sind aufgrund von Feldverstärkungseffekten und der Verschiebung der Resonanzfrequenzen als SERS-Substrate von Interesse [60, 414], werden aber meist kolloidal erzeugt und nur selten stromlos abgeschieden [49]. Mit Iodid wurden geschlossene Nanoröhren erhalten, die korrespondierenden Filme waren aus rundlichen Partikeln zusammengesetzt (Abb. 5.67 e,f). Interessanterweise traten hier auf der Filmoberfläche fadenartige Auswüchse auf (Abb. 5.67 f), die offensichtlich durch anisotropes Wachstum einzelner Partikel des Oberflächenfilms entstanden.

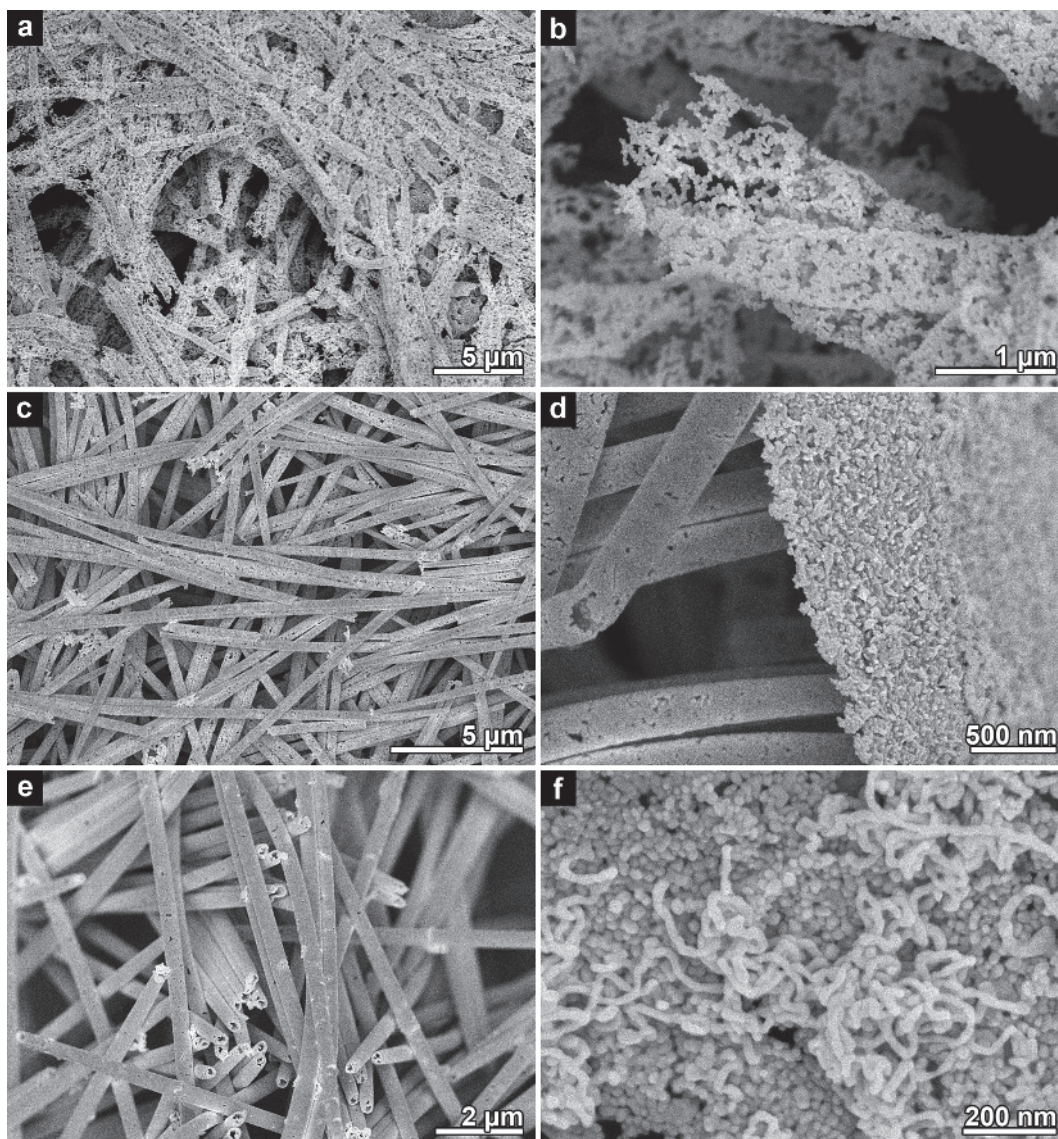


Abbildung 5.67.: REM-Charakterisierung der in Anwesenheit von Halogeniden erhaltenen Au-Nanostrukturen, links sind Übersichtsaufnahmen, rechts Vergrößerungen zu sehen. (a,b) 20 mM Chlorid. (c,d) 0.25 mM Bromid. (e,f) 0.25 mM Iodid. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Journal of Nanomaterials 2012 (2012), 104748] (Creative Commons Attribution License).

Die in Anwesenheit von Iodid erhaltenen Au-Nanoröhren wiesen eine besonders hohe mechanische Stabilität auf und konnten auch bei geringen Durchmessern von etwa 250 - 300 nm nahezu ohne Fragmentierung und Verformung aus dem Templat befreit werden (Abb. 5.68 a). Vermutlich ist dies auf die geschlossenen Röhrenwände zurückzuführen, die aus lückenlos zusammengewachsenen Partikeln aufgebaut sind (Abb. 5.68 b). In Abb. 5.68 c ist ein repräsentatives EDX-Spektrum zu sehen. Zuverlässige Syntheserouten, die zu robusten Nanoröhren bzw. daraus gebildeten Anordnungen führen, sind für die Isolation freistehender Strukturen und deren Integration in Geräte von großer Bedeutung [73, 415].

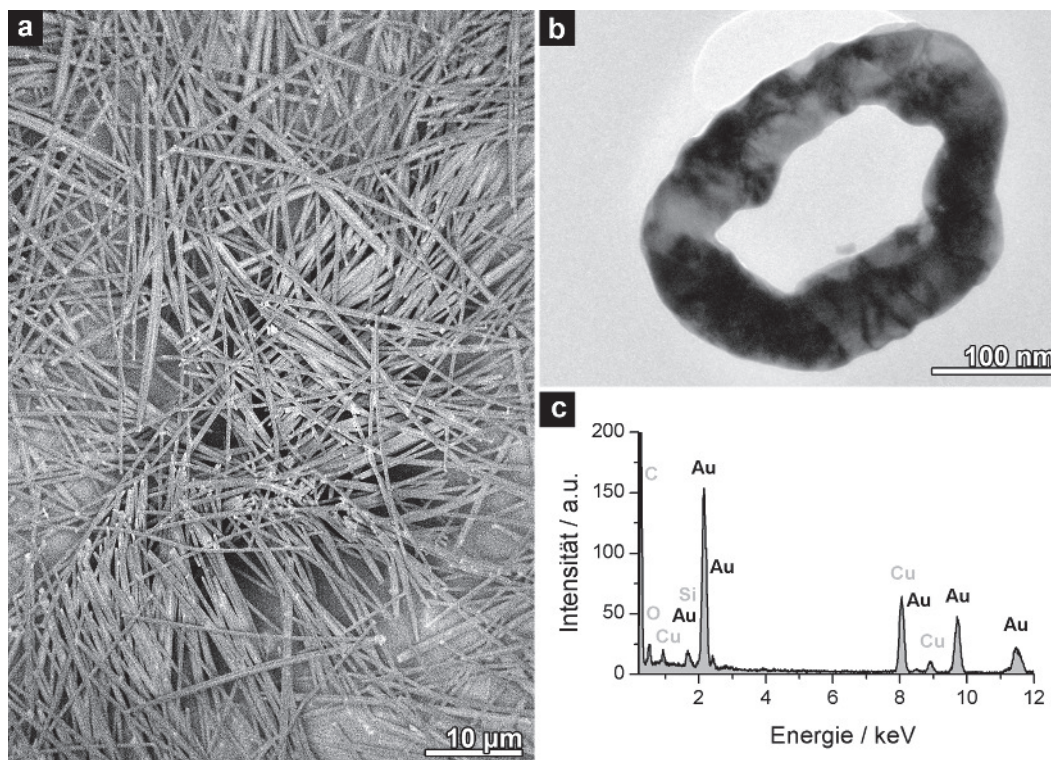


Abbildung 5.68.: Elektronenmikroskopische Charakterisierung von in Anwesenheit von 0.25 mM Iodid erhaltenen Au-Nanoröhren. **(a)** REM-Aufnahme eines großen Felds nahezu zerstörungsfrei erhaltener, templatbefreiter Nanoröhren. **(b)** TEM-Aufnahme eines Nanoröhrenquerschnitts. **(c)** EDX-Spektrum, die grau markierten Elemente können auf das Templat (C, O), das Einbettungscharz (Si) sowie das TEM-Netz (Cu) zurückgeführt werden. Editiert entnommen aus [F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, Journal of Nanomaterials 2012 (2012), 104748] (Creative Commons Attribution License).

Zwischenfazit

Da die stromlose Au-Abscheidung im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen bereits auf dem sehr starken Liganden Sulfit basiert, erfolgte die für die Nanoröhrensynthese erforderliche Moderation der Abscheidungsreaktion über einen anderen Pfad. Die Strategie der Reaktionsverlangsamung durch Adsorbatbildung wurde hier anhand der Nutzung zweier Stoffklassen (Pyridine, Halogenide) demonstriert. Je nach Reaktionsführung wurden morphologisch sehr unterschiedliche Au-Nanoröhren erhalten, die z.B. poröse, raue oder kompakte Wände aufwiesen. Die Wandstärke konnte von etwa 15 nm aufwärts frei eingestellt werden, was sowohl die Herstellung filigraner und sehr schmaler, templateingebetteter als auch robuster und freistehender Nanoröhren ermöglichte. Dieser hohe, die anderen in dieser Arbeit genutzten Elemente übertreffende Grad an struktureller Kontrolle ermöglicht die maßgeschneiderte Synthese von Au-Nanoröhren. So sind kleine Au-Nanopartikel und daraus aufgebaute, dünnwandige Nanoröhren aufgrund ihrer guten Massennutzung und ihrer oftmals gesteigerten Aktivität [215, 403, 408] günstig für katalytische Anwendungen. Hingegen profitiert beispielsweise der Einsatz von eindimensionalen Au-Nanostrukturen als Elektroden von gleichmäßigen und kompakten Morphologien [23]. Durchflusskatalyse-Experimente verifizierten das hohe katalytische Potential der unter Einsatz von DMAP erhaltenen Au-Nanoröhren.

5.9 Synthese von Komposit-Nanoröhren durch Reduktion von Thiol-Oberflächenkomplexen

Limitierung verschiedener Abscheidungsverfahren bezüglich der Filmkonformität

Die Erzeugung gleichmäßiger Schichtdicken auf nichtebenen Oberflächen wie z.B. ionenspurgeätzten Templatn ist für viele synthetische Prozesse eine Herausforderung (Abb. 5.69). Während Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung in abgeschatteten Probenbereichen verringerte Abscheidungsraten aufweisen [118, 416], erzeugt die stromlose Metallabscheidung in schlecht zugänglichen Bereichen aufgrund des eingeschränkten Massentransports der Reaktanden

dünnere Filme. Wie in dieser Arbeit vielfach dargestellt wurde, schränkt diese Reaktivität die Herstellung hochaspektiger Nanoröhren ein.

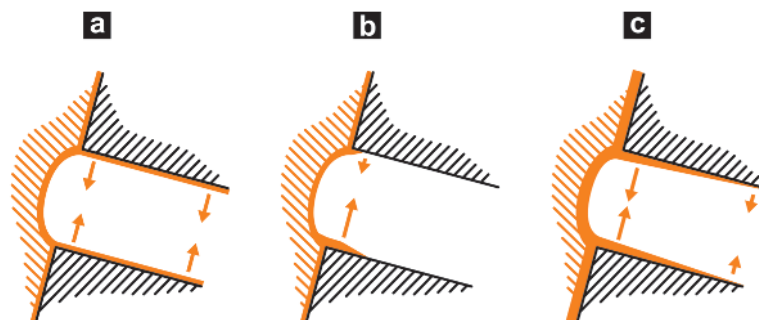


Abbildung 5.69.: Schema üblicher Abscheidungsfehler und deren Einflüsse auf die Homogenität der in Nanokanal-Templaten erhaltenen Nanostrukturen. Die lokalen Wachstumsraten der Filmabscheidung sind mit Pfeilen angedeutet. **(a)** Idealtypische Abscheidung mit räumlich nicht abweichenden Wachstumsraten. **(b)** Schattenbildung als typische Ursache für Inhomogenitäten bei PVD-Prozessen [416]. Die Abscheidungsquelle befindet sich oberhalb der Röhrenöffnung. **(c)** Massentransportbedingte Wandstärkeninhomogenität bei der stromlosen Metallabscheidung (für andere Abscheidungsfehler siehe auch Abb. 5.1). Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

In Reaktionssystemen, die auf Redoxpaaren aufbauen, besteht neben der Verlangsamung der Reaktion eine Möglichkeit zur Umgehung dieser Problematik darin, die Oxidations- und Reduktionsmittel in getrennten Schritten in Form von Adsorbaten auf das Substrat aufzubringen. Ein Beispiel für einen solchen Prozess ist die in Kapitel 4.1.1 vorgestellte Mehrfachaktivierung, die die konsekutive Anwendung von Ag(I)- und Sn(II)-Lösungen zur Erzielung eines stufenweisen Ag-Filmwachstums nutzt und als SILAR-Prozess [249, 417] - dem lösungsschemischen Äquivalent der Atomlagenabscheidung [418] - charakterisiert werden kann. Ein verwandtes Verfahren - die Schicht-für-Schicht-Technik - macht sich die wechselseitige Anziehung verschiedener Präkursoren wie z.B. unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten zu Nutze, um Mehrschichtfilme variabler Zusammensetzung und Dicke abzuscheiden [3, 419].

Betrachtet man die Möglichkeit, mit der Mehrfachaktivierung in einer iterativen Synthese Ag-Nanopartikelfilme aufzubauen (siehe Kapitel 4.1), liegt es nahe, diesen Mechanismus auf die Abscheidung von Nanoröhren variabler Zusammensetzung zu übertragen. Im Fall der Mehrfachaktivierung wurde abwechselnd das Oxidationsmittel Ag(I) und das Reduktionsmittel Sn(II) auf das Templat aufgebracht. Um in einer verallgemeinerten Synthese die zuverlässige Adsorption verschiedener Metallkationen im nächsten Reaktionszyklus sicherzustellen, wurde daher ein neuer Reaktionsschritt eingefügt, der die Metalloberfläche mit einem bidentaten, zuverlässigen Liganden modifiziert. Der so erhaltene Prozess kann als Hybridtechnik aufgefasst werden, die Elemente der Schicht-für-Schicht- und der SILAR-Methode kombiniert.

Dieses Kapitel beinhaltet die Untersuchungen, die im Rahmen dieses neuen Verfahrens zur Herstellung hochaspektiger Nanoröhren aus ligandvernetzten metallischen Nanopartikeln angestellt wurden. Es basiert auf der entsprechenden Publikation des Autors [420].

Reaktionsschema zur Synthese der Komposit-Nanoröhren

Die skizzierte Komposit-Abscheidung beruht also auf drei Reaktionsschritten, die durch wiederholtes Eintauchen des Substrats in Lösungen des jeweils genutzten Reagenzes (multidentater Ligand, Metallsalz, Reduktionsmittel) ausgeführt werden (Abb. 5.70). Zwischen den einzelnen Reaktionen werden die Substrate gewaschen, um eine direkte Reaktion der unterschiedlichen Komponenten zu vermeiden. Mechanistisch gesehen sind folgende Prozesse zu erwarten: (i) Der Kontakt einer Metalloberfläche mit einer Ligandlösung führt zur Adsorption der Liganden. Da diese über mehrere Bindungsstellen verfügen, werden nach deren Verankerung auf dem Metall freie Ligandenfunktionalitäten exponiert. (ii) Im zweiten Schritt werden in einer Salzlösung auf dem Substrat Metallkationen koordinativ in der Form von Oberflächenkomplexen gebunden. (iii) Der Transfer des mit Metallkationen modifizierten Substrats in eine reduzierende Umgebung führt *in situ* zur Bildung metallischer Nanopartikel und deren Integration in die entstehende Kompositschicht.

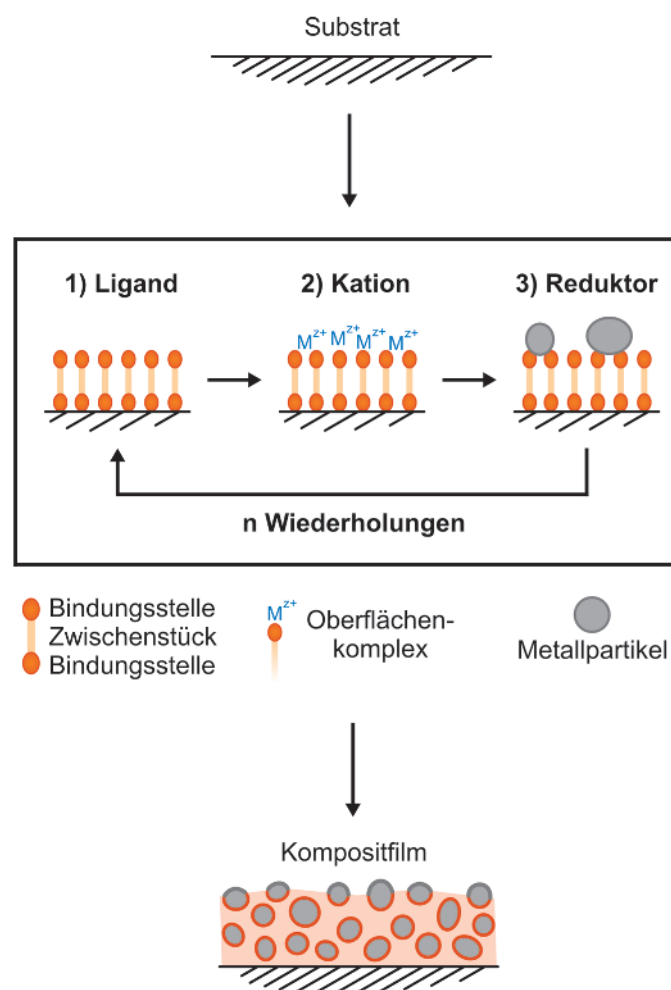


Abbildung 5.70.: Schema des Abscheidungsprozesses zur Herstellung von Ligand-Nanopartikel-Kompositfilmen am Beispiel eines bidentaten Liganden. Mit Erlaubnis nachgedruckt (übersetzt) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Alle Teilreaktionen stellen hierbei Anforderungen an die eingesetzten Komponenten: (i) Der Ligand muss sowohl mit dem Substrat als auch mit den Metallkationen irreversible Bindungen eingehen, um den Aufbau der Schichten zu gewährleisten und Verluste durch ausgewaschene Nanopartikel und Metallionen zu minimieren. Aufgrund der zuverlässigen Bindungschemie von Thiolen auf Metalloberflächen [131, 134, 135, 141, 147, 149, 399] und der Affinität von Schwefelliganden zu Edelmetallionen wurden in den folgenden Experimenten Dithiole eingesetzt. (ii) Das Reduktionsmittel muss stark genug sein, um die in den Oberflächenkomplexen gebundenen Metallkationen in den elementaren Zustand zu überführen. Daher wurde in allen Experimenten Tetrahydridoborat eingesetzt, das ein privilegiertes Reagenz in der Synthese metallischer Nanopartikel darstellt [16, 152, 172, 179, 308].

Während die ersten beiden Schritte (Ligandadsorption, Oberflächenkomplexbildung) als eine koordinative Wechselwirkungen ausnutzende Schicht-für-Schicht-Synthese aufgefasst werden können [421], entspricht die Kombination der letzten beiden Schritte (Bildung und Reduktion ionischer Adsorbate) einer zu Metallfilmen führenden SILAR-Reaktion [249]. Der Schritt der Oberflächenkomplexbildung fungiert dabei als Bindeglied zwischen den beiden Methoden. Daher kann der Gesamtprozess als durch Ligandenadsorption bzw. Nanopartikelfällung und -anlagerung erweiterte SILAR- bzw. Schicht-für-Schicht-Methode bezeichnet werden. Im Folgenden werden die Charakterisierungen der erhaltenen Produkte aufgeführt und damit der in Abb. 5.70 vorgeschlagene Mechanismus untermauert. Um die Flexibilität der Methode zu demonstrieren, wurden verschiedene Liganden und Metallkationen eingesetzt. Aus demselben Grund wurde die Komposit-Abscheidung mit anderen Verfahren gekoppelt.

5.9.1 Herstellung von Komposit-Nanoröhren unter Variation der Metallquelle

Um die Möglichkeit des Einsatzes verschiedener Metallpräkursoren auszuloten, wurden Abscheidungen mit Lösungen durchgeführt, die Ag(I), Au(III) und Pd(II) enthielten (30 mg AgNO_3 in 3 mL Wasser; 75 μL HAuCl_3 -Lösung (30%) in 3 mL Wasser; 18 mg PdCl_2 und 60 μL HCl (25%) in 10 mL Wasser). Als Ligand wurde stets 1,2-Ethandithiol verwendet (0.1 mL Thiol in 3 mL Methanol, frisch angesetzt). Wie in allen Reduktionsschritten dieses Kapitels wurden frisch hergestellte Borhydridlösungen genutzt (10 mg NaBH_4 in 10 mL Wasser). Die Lösungsmittel für die Waschschritte wurden so gewählt, dass sie die Entfernung der überschüssigen, im vorangegangenen Reaktivschritt eingesetzten Chemikalien ermöglichten und Löslichkeitsproblemen im Folgeschritt entgegenwirkten. Nach der Ligandlösung wurden die Substrate mit Ethanol, dann mit Wasser gewaschen, nach der Metallsalzlösung zweimal mit Wasser, und nach der Reduktionslösung zunächst mit Wasser, dann mit Ethanol.

TEM-Charakterisierung

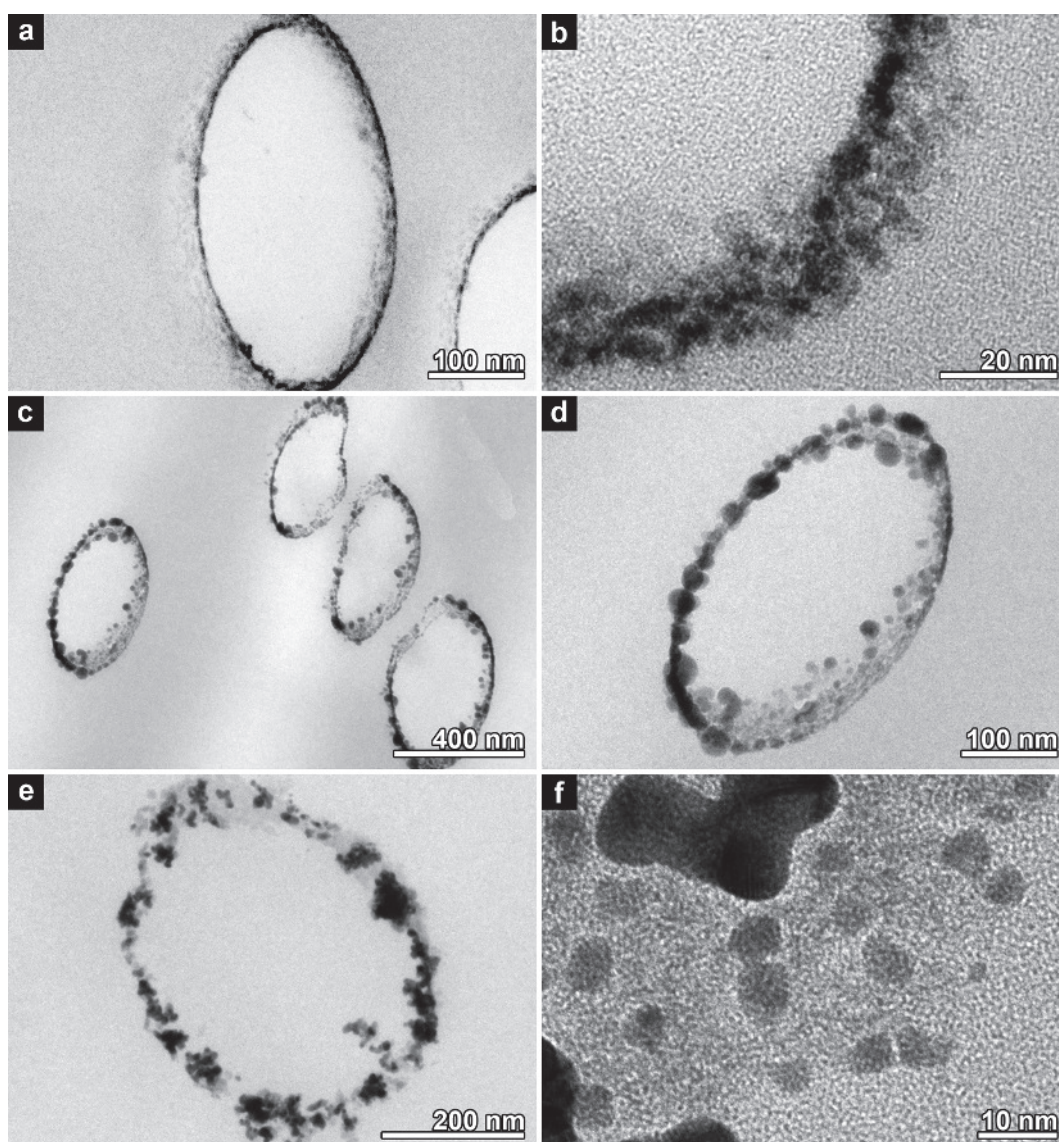


Abbildung 5.71.: TEM-Bilder von Querschnitten templateeingebetteter Komposit-Nanoröhren. (a,b) Pd / 1,2-Ethandithiol. (c,d) Ag / 1,2-Ethandithiol. (e,f) Au / 1,2-Ethandithiol. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Zunächst wurden für die morphologische Analyse mittels TEM ionenspurgeätzte Template beschichtet, die zu Reaktionsbeginn einfach aktiviert waren, um eine anfängliche Reaktivität sicherzustellen. Es wurden so viele Reaktionszyklen

durchgeführt, bis die Template eine metalltypische, intensive Färbung annahmen (Ag: 9 (rotbraun); Au: 15 (blaugrau), Pd: 9 (graubraun)).

TEM-Aufnahmen der Templatdünnschnitte ergaben, dass mit jedem der drei Metalle Nanoröhren erhalten wurden, die aus lose verbundenen bzw. teilweise aggregierten Nanopartikeln bestanden (Abb. 5.71). Die Nutzung von Pd(II) führte zur Ausbildung sehr homogener, feinkornartiger Filme (Abb. 5.71 a,b) einer Dicke von etwa 15 - 20 nm. Die Größe einzelner Partikel betrug < 5 nm. Mit Ag(I) (Abb. 5.71 c,d) und Au(III) (Abb. 5.71 e,f) wurden unregelmäßigere Filme abgeschieden, die aus größeren Partikeln bestanden. Vor allem im Fall des Ag erreichten diese Partikel Durchmesser von einigen 10 nm (Abb. 5.71 d). Bei der Metallquelle Au(III) wurde ein stärker inselartiges Filmwachstum beobachtet (Abb. 5.71 e,f), wie es auch für Schicht-für-Schicht-Prozesse bekannt ist, die zu dithiolvernetzten Nanopartikelfilmen führen [422]. In diesem Fall verläuft die Abscheidung von Au-Nanopartikeln nicht gleichmäßig auf der gesamten Substratoberfläche, sondern beginnt meist an einzelnen Stellen, die im Verlauf weiterer Abscheidungszyklen zusammenwachsende Inseln bilden [422].

XPS-Charakterisierung

Für die Analyse der Speziation der Proben wurden XPS-Messungen durchgeführt. Um Aufladungsprobleme zu vermeiden, die aus der ungenügenden Leitfähigkeit der kompositbedeckten Template resultierten, wurden die Abscheidungen auf Templaten durchgeführt, die in einem DMAP-Bad stromfrei mit Au beschichtet wurden (siehe Kapitel 5.8.1). In Abb. 5.72 sind REM-Aufnahmen des Templats vor und nach einer Schicht-für-Schicht-Synthese mit Pd(II), NaBH₄ und 1,2-Ethandithiol gezeigt. Die Ausbildung der Kompositschicht deutet sich durch eine leichte Glättung des Au-Films an.

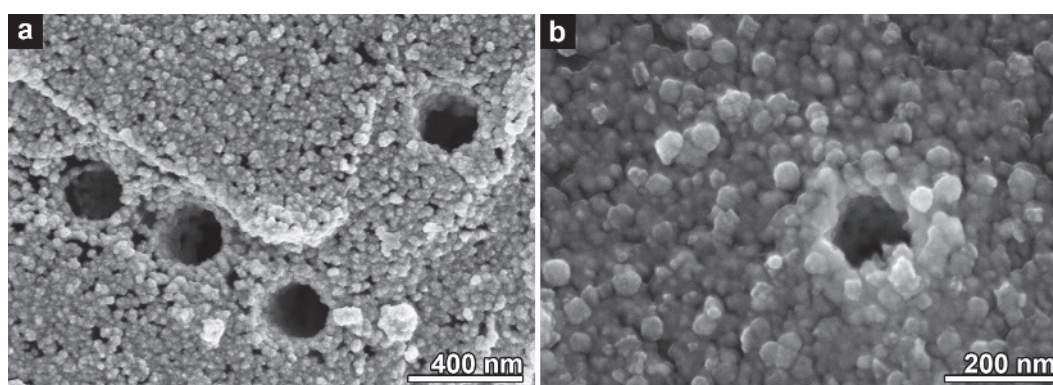


Abbildung 5.72.: REM-Aufnahmen (a) eines stromlos mit Au beschichteten PC-Templats, das (b) als Substrat für die Abscheidung des Pd-Dithiol-Komposits genutzt wurde. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Präkursor	Signalzuordnung, Bindungsenergie / eV (Anteil)		
	Metall	Schwefel	Kohlenstoff
Pd(II)	Pd(II), 337.4 (77%)	R-S-Pd, 162.6 (46%)	C-S, 285.1 (78%)
		R-S-H, 163.6 (45%)	
	Pd(0), 335.7 (23%)	R-SO ₂ ⁻ , 166.5 (6%)	C-O, 286.3 (22%)
		R-SO ₃ ⁻ , 167.9 (3%)	
Ag(I)	Ag(0), 368.2 (100%)	R-S-Ag, 162.1 (100%)	C-S, 284.9 (71%)
			C-O, 286.3 (29%)
Au(III)	Au(0), 84.3 (73%)	R-S-H / R-S-Au 163.0 (100%)	C-S, 285.1 (80%)
	Au(I), 84.9 (27%)		C-O, 286.3 (20%)

Tabelle 5.13.: Zusammenfassung der XPS-Speziation der Metall-Dithiol-Komposite.

Um im Fall des Au-Komposits die Überlagerung zwischen den Au-Signalen des Substrats und denen des abgeschiedenen Films zu umgehen, wurden in diesem Fall die Komposit-Nanostrukturen mit Dichlormethan aus dem Templat herausgelöst, durch Zentrifugation gereinigt und auf einem Si-Wafer gesammelt.

Die Kernergebnisse der XPS-Untersuchungen sind in Tab. 5.13 zusammengefasst. Im Folgenden werden die Detailspektren der für die Komposite maßgeblichen Elemente Schwefel, Kohlenstoff und Metall geordnet nach Metallpräkursor diskutiert.

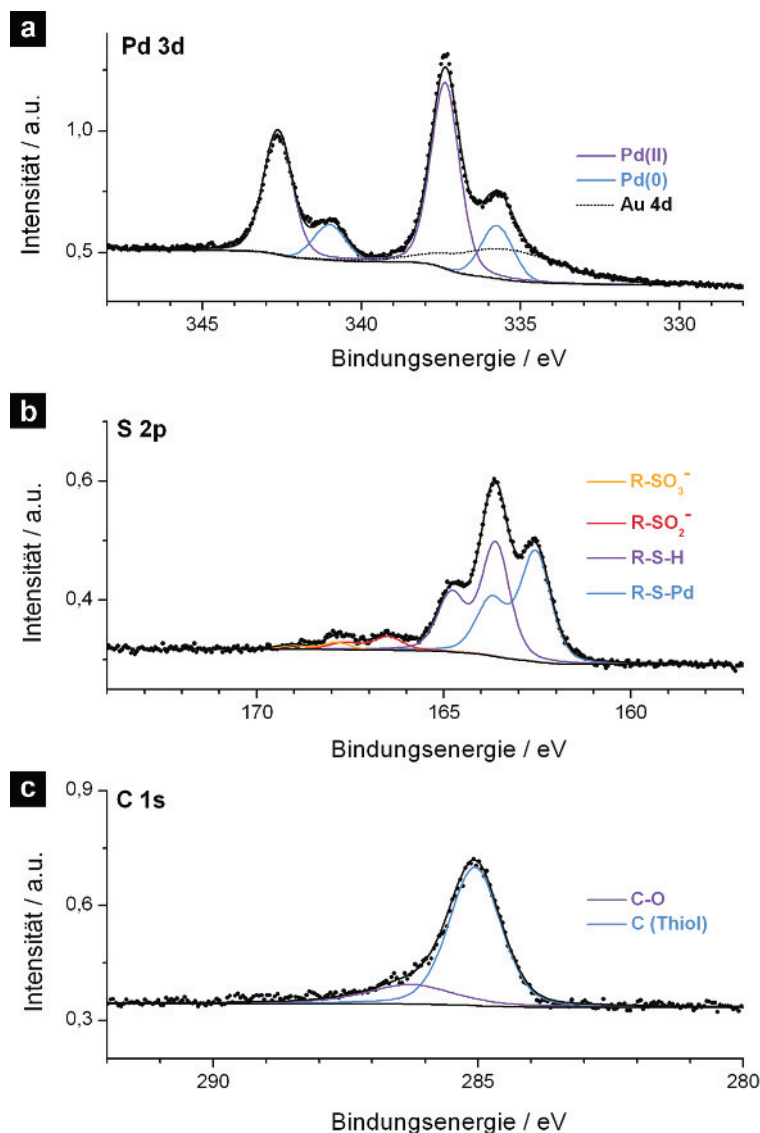


Abbildung 5.73.: XP-Spektren des auf einem Au-Nanoröhrensubstrat abgeschiedenen Pd-Komposits. Die Probe wurde vor der Messung zwei Wochen an Luft gelagert. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Abb. 5.73 zeigt die Detailspektren des Pd-Nanokomposits. Das Pd 3d-Dublett wurde mit zwei Komponenten angepasst, die elementarem und zweiwertigem Pd zugeordnet wurden [423]. Ebenfalls in diesem Bindungsenergiebereich befand sich ein stark verbreitertes 4d-Signal des Au-Substrats. Die leicht erhöhte Bindungsenergie des metallischen Pd (Dublett bei 335.7 eV und 341.0 eV, vergleiche massives Pd: 335.1 eV und 340.4 eV [301]) kann aufgrund der geringen Größe der Pd-Nanopartikel (siehe Abb. 5.71 b) auf Abschirmungseffekte zurückgeführt werden [424]. Das Verhältnis der Pd-Signale deutet einen Überschuss an oxidierten Pd-Spezies an. Mögliche Quellen hierfür sind aus der Synthese verbliebene, unreduzierte Pd(II)-Ionen, thiolatgebundene Oberflächenatome oder teilweise oxidierte Nanopartikel [425]. Das S 2p-Detailspektrum wurde mit vier Dubletts angepasst. Zwei gegenüber elementarem Schwefel (164.0 eV [301]) zu geringeren Bindungsenergien verschobene Spezies wurden Thiolen zugeordnet, und zwar einem metallgebundenen Thiolat (162.6 eV) und einem freien Thiol (163.6 eV). Als weitere mögliche Interpretation der letztgenannten Spezies kommen auch Disulfide in Frage [426]. Daneben wurden zwei oxidierte Spezies identifiziert, die vermutlich Sulfonsäuren (166.5 eV) und Sulfonsäuren (167.9 eV) darstellen, die sich durch Thioloxidation gebildet haben. Alle Komponenten der S 2p-Emissionslinie stimmen sehr genau mit Ergebnissen überein, die für die Adsorption von Al-

kanthiolen auf Pd-Dünnschichten gefunden wurden [427]. Das C 1s-Detaillspektrum wurde mit zwei Spezies erklärt. Die umfangreichere Komponente bei 285.1 eV wurde entsprechend den für Dithiol-verknüpfte Nanopartikel [428] und Thioladsorbaten [426, 429] gefundenen Werten den Kohlenstoffatomen der Thiolliganden zugeordnet. Das kleinere Signal bei 286.3 eV wurde auch an anderer Stelle in Dithiol-Kompositen gefunden [428] und kann durch atmosphärisch eingebrachte Verunreinigungen erklärt werden, die aus teilweise oxidiertem Kohlenstoff bestehen [426]. In der Richtung höherer Bindungsenergien weist das C-Spektrum eine Schulter auf, die auf kleinere Beiträge stärker oxidierten Spezies hindeutet, die z.B. von den oxidierten Thiolen stammen könnten.

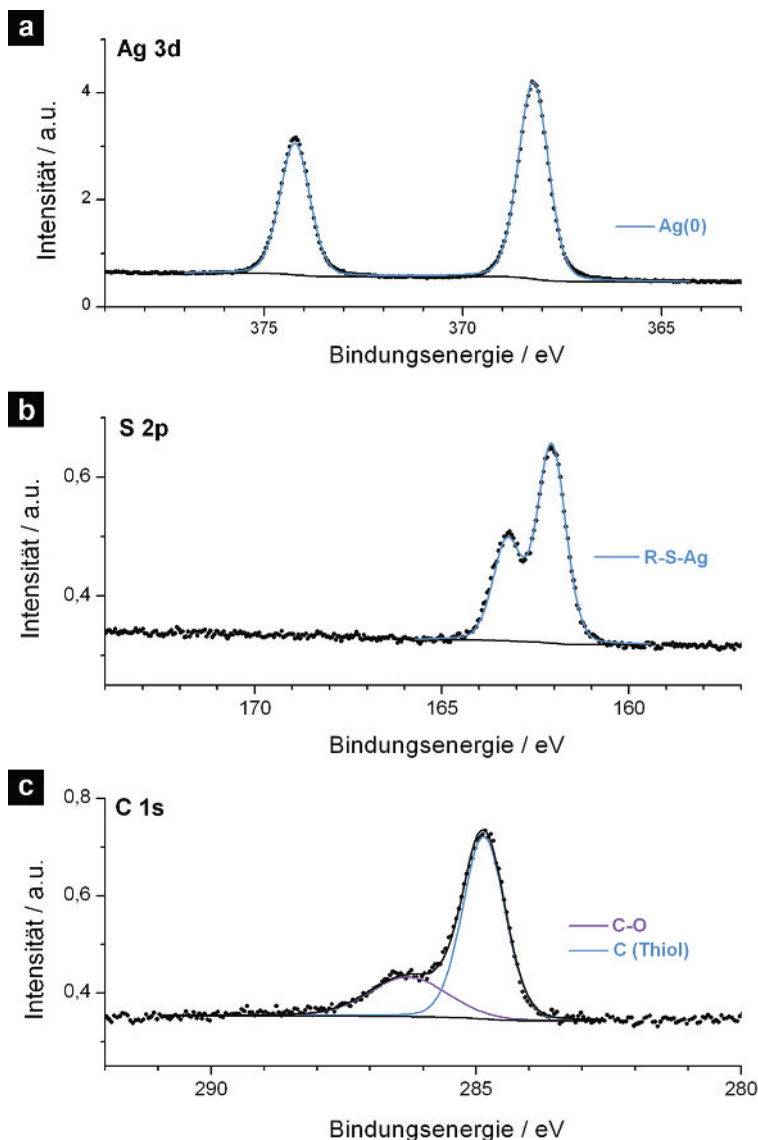


Abbildung 5.74.: XP-Spektren des auf einem Au-Nanoröhrensubstrat abgeschiedenen Ag-Komposits. Die Probe wurde direkt vor der Messung synthetisiert. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, *J. Colloid Interface Sci.* 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Die XPS-Untersuchung des Ag-Komposits (Abb. 5.74) fand im Gegensatz zu den beiden anderen Proben direkt nach der Herstellung statt. Da anscheinend noch keine Oxidation der Thiolgruppen stattgefunden hatte, konnte das S 2p-Detaillspektrum lediglich mit einer einzigen Spezies beschrieben werden, die aufgrund ihrer geringen Bindungsenergien von 162.1 eV und 163.2 eV Ag-gebundenem Thiol zugeordnet wurde. Signaturen, die auf freie oder oxidierte Thiole hindeuten, wurden nicht gefunden. Im Gegensatz zu den beiden anderen Metallen sind bei Ag die Bindungsenergien des reinen Metalls und des Sulfids sehr ähnlich [301, 430]. So konnte z.B. das Ag 3d-Detaillspektrum Ag₂S-bedeckter Ag-Nanodrähte mit einem einzigen Dublett interpretiert werden [430]. Aufgrund der Nähe zu elementarem Ag (368.3 eV [301]; im Komposit gefundenes Signalmaximum: 368.2 eV) und des wegen des relativ großen Partikeldurchmessers (siehe Abb. 5.71 c,d) erwarteten geringen Anteils thiolgebundener Oberflächenatome wurde das Ag-Spektrum mit einer

Komponente angepasst, die metallischem Ag zugesprochen wurde. Das C 1s-Detailspektrum wurde wie im Fall des Pd-Komposits mit zwei Spezies erklärt. Da alle Kohlenstoffatome des Liganden an eine Thiolgruppe gebunden sind, wird im Komposit lediglich eine C-Spezies erwartet. Da in der Ag-Probe keine oxidierten Thiole auftraten, die ebenfalls als mögliche Quelle für Kohlenstoff-Signale bei erhöhten Bindungsenergien in Frage kommen, untermauert die dennoch beobachtete Anwesenheit einer oxidierten C-Komponente die Zuordnung zu atmosphärischen Verunreinigungen.

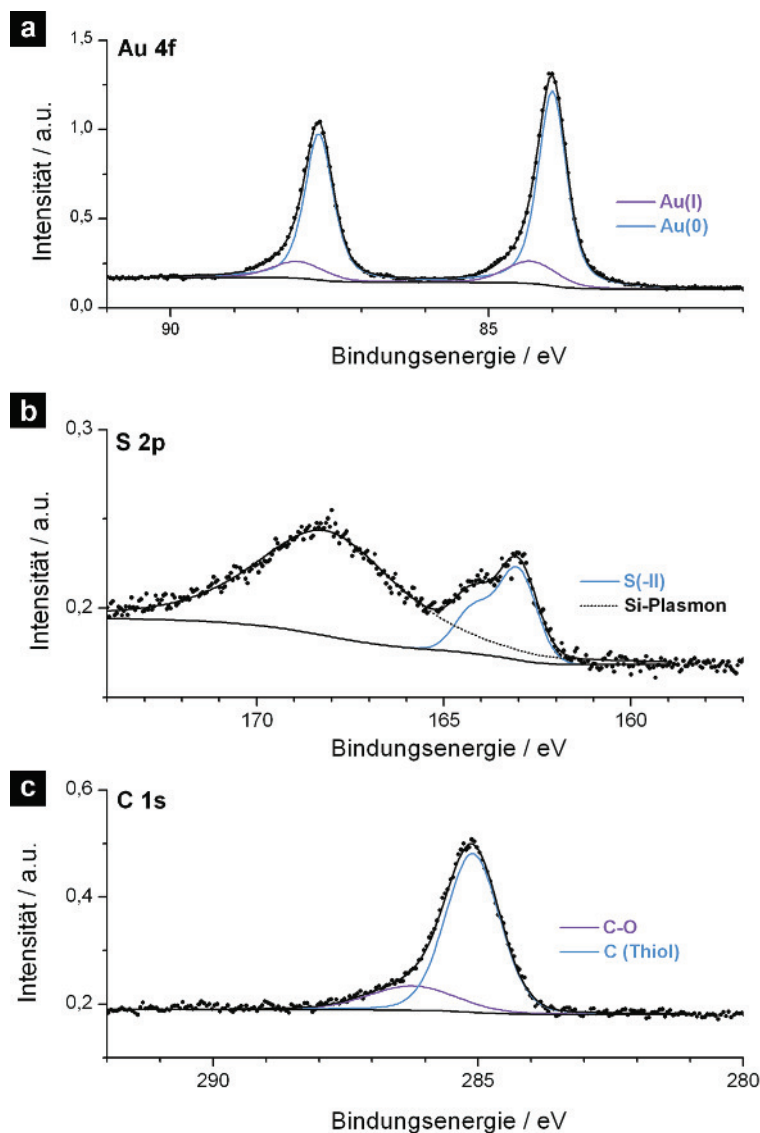


Abbildung 5.75.: XP-Spektren templatbefreier, auf einem Si-Plättchen gesammelter Au-Komposit-Nanostrukturen. Die Probe wurde vor der Messung zwei Wochen an Luft gelagert. Mit Erlaubnis nachgedruckt (ediert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Die für den Au-Komposit erhaltenen XPS-Ergebnisse (Abb. 5.75) gleichen den Kernergebnissen der bisher diskutierten Strukturen. Im Au 4f-Detailspektrum wurden zwei Dubletts benötigt, um die gemessene Signalform zu reproduzieren. Dieses Ergebnis wurde als Überlagerung zweier Au-Spezies gedeutet (elementares Au und thiolgebundene, oberflächliche Au-Atome einer formal einwertigen Oxidationsstufe) [431]. Im Energiebereich des S 2p-Detailspektrums befand sich eine breite Plasmonbande, die vom Si-Substrat herrührte und die die genaue Interpretation des Schwefelsignals erschwerte. Dennoch kann festgehalten werden, dass eine signifikante Menge zumindest einer reduzierten S-Spezies bei einer Bindungsenergie von etwa 163.0 eV vorhanden ist. Vermutlich handelt es sich dabei um Au-gebundenes Thiol. Ob - wie im Fall des Pd-Komposits - noch freie Thiolgruppen oder kleinere Anteile oxidierten S-Spezies anwesend sind, kann nicht geklärt werden. Das C-Spektrum wurde durch Superposition zweier C-Spezies erklärt (Thiol-Kohlenstoffatome, atmosphärische Verunreinigungen).

Die XPS-Ergebnisse bestätigten in allen Proben die Anwesenheit reduzierter Metalle und Metallthiolate und stützen daher gemeinsam mit den TEM-Untersuchungen, die die erwartete Filmstruktur aufzeigen, den in Abb. 5.70 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

5.9.2 Herstellung von Komposit-Nanoröhren unter Variation des Liganden

Unter Konstanthaltung des Metallpräkursors Ag(I) und eines Liganden mit zwei 1, ω -ständigen, als verknüpfende Einheit wirkenden Thiolgruppen wurde der Aufbau des Liganden variiert und der Einfluss auf die Nanoröhrenstruktur untersucht. Neben dem bereits gezeigten Experiment mit dem Liganden 1,2-Ethandithiol (Abb. 5.71 c,d) wurde das größere und steifere Molekül 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol eingesetzt (Reaktionslösung: 50 mg 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol in 3 mL Methanol). Als anorganisches Äquivalent der endständigen Alkyldithiole wurde Polysulfid genutzt, das vor der Abscheidung frisch durch nukleophilen Angriff von Sulfid auf elementaren Schwefel [312] synthetisiert wurde (Reaktionslösung: 840 mg NaS-Nonahydrat und 80 mg Octaschwefel in 10 mL absolutem Ethanol).

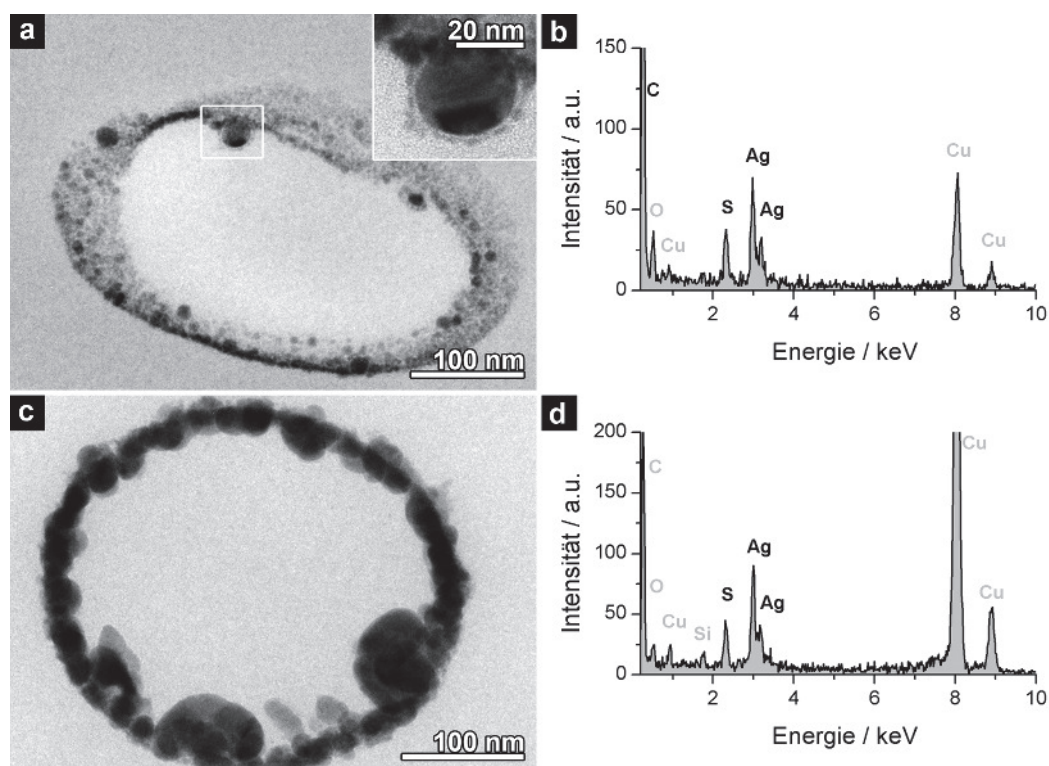


Abbildung 5.76.: TEM-Aufnahmen und korrespondierende EDX-Spektren von Ag-Kompositen, die mit **(a,b)** 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol und **(c,d)** Polythiol als Ligand synthetisiert wurden. Die Einfügung in (a) zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt, auf dem ein Partikel zu erkennen ist, der mit einer sichtbar getrennten Schicht kleiner Partikel bedeckt ist. In den EDX-Spektren schwarz markierte Elemente wurden den Bestandteilen der Composite zugeordnet. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Mit beiden Liganden wurden Nanoröhren der erwarteten Elementzusammensetzung erhalten, wobei die Art des Liganden die Nanostruktur der erhaltenen Kompositfilme beeinflusste (Abb. 5.76). Verglichen mit 1,2-Ethandithiol führte 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol zu kleineren, weniger aggregierten Nanopartikeln (vgl. Abb. 5.71 c,d und Abb. 5.76 a). Dieses Verhalten kann auf die bessere Trennung und Stabilisierung der einzelnen Nanopartikel durch das sterisch anspruchsvollere Dithiol zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu wurde mit Polysulfid keine effektive Partikeltrennung erreicht, und die erhaltenen Filme bestanden aus stark verwachsenen Nanopartikeln (Abb. 5.76 c). Dieses Resultat steht in Einklang mit den abweichenden Reaktivitäten von Metalloberflächen mit organischen Thiolen und Verbindungen, die S-S-Bindungen enthalten. Während die erste Stoffgruppe zur Ausbildung stabiler Monolagen neigt, die durch intermolekulare Kräfte und starke Bindungen innerhalb der Ligandmoleküle stabilisiert werden [399], können die relativ schwachen S-S-Bindungen durch Reaktion mit der Metalloberfläche gespalten werden [432]. Die Fragmentation des Po-

lysulfids und die fehlende Ausbildung einer kompakten und ausreichend stabilen Ligandenhülle könnte die Unfähigkeit dieses Liganden erklären, die Partikelaggregation zu unterdrücken.

5.9.3 Modifikation der Abscheidungsreaktion und Kopplung mit anderen Verfahren

Neben der Variation der Kompositbestandteile können auch andere Veränderungen an der Reaktion vorgenommen werden. So kann die Dicke der erhaltenen Filme eingestellt und deren Zusammensetzung kontinuierlich verändert werden. Weiterhin kann die Methode mit anderen Verfahren kombiniert werden.

Als ein Beispiel für die Herstellung von Mehrkomponentenfilmen wurde eine Abscheidung mit den zwei Metallquellen Pd(II) und Ag(I) sowie dem Liganden 1,2-Ethandithiol durchgeführt. Um Austauschreaktionen zwischen den Metallen zu vermeiden, wurden zunächst fünf Abscheidungszyklen mit dem edleren Pd, gefolgt von fünf Zyklen Ag durchgeführt. Die erhaltenen Nanoröhren (Abb. 5.77) wiesen einen durch ICP-OES-Messungen bestimmten Metallgehalt von 44 at% Pd und 56 at% Ag auf. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung stellt die Abhängigkeit der pro Zyklus eingeführten Metallmenge von der Kationensorte dar (z.B. Unterschiede in der Ausbildung von Oberflächenkomplexen).

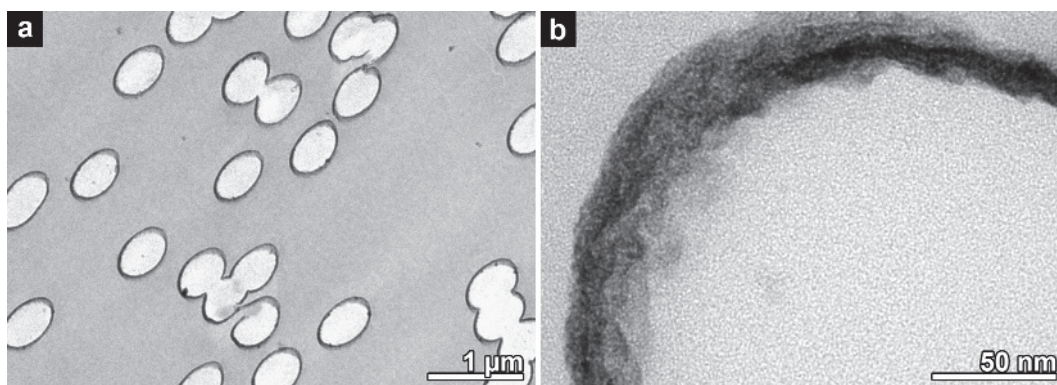


Abbildung 5.77.: TEM-Aufnahmen und der Ag-Pd-Komposit-Nanoröhren, synthetisiert durch konsekutive Nutzung von Pd(II) und Ag(I) als Metallquelle. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

In Analogie zu anderen iterativen Filmabscheidungsverfahren (z.B. SILAR [417] oder ALD [418]) kann die Schichtdicke durch die Zyklenzahl eingestellt werden. Wie in Abb. 5.78 zu sehen ist, erlaubt die vorgestellte Schicht-für-Schicht-Methode in ionenspurgeätzten Templaten dementsprechend sowohl die Herstellung von Nanoröhren (Filmdicke < Porenradius) als auch von Nanodrähten (Filmdicke = Porenradius). Die kleinsten so erhaltenen, freistehenden Nanoröhren wiesen mit einem Durchmesser von etwa 100 nm ein sehr hohes Aspektverhältnis von etwa 300 auf. Dies bestätigt die gemäß dem Reaktionsmechanismus erhoffte Eignung der beschriebenen Methode zur konformen Bedeckung strukturell anspruchsvoller Substrate - hier demonstriert am Beispiel ionenspurgeätzter Polymere mit geringen Porendurchmessern und großen inneren Oberflächen.

Weiterhin kann die Abscheidung flexibel mit anderen Methoden kombiniert werden. Ein bereits dargestelltes Beispiel ist der in Abb. 5.72 gezeigte Einsatz stromfrei metallisierter Substrate. Umgekehrt konnten auch die Nanopartikel-Komposite als Saatschichten für die stromlose Metallabscheidung genutzt werden (Abb. 5.79 a).

Neben zusätzlichen Reaktionen, die zur Herstellung von komplexen Mehrschichtsystemen genutzt werden können, ist es auch denkbar, die Komposit-Nanostrukturen postsynthetisch zu modifizieren. So konnte die organische Komponente in vergleichbaren Strukturen durch Behandlung mit Ozon [428] oder erhöhten Temperaturen [433] entfernt oder oxidiert werden. Die zweitgenannte Methode kann zur Untersuchung der Rayleigh-Instabilität eindimensionaler Komposit-Nanostrukturen genutzt werden. In ersten Experimenten wurde bei 250 °C der Zerfall der Au-Komposit-Nanoröhren zu kettenförmig angeordneten, unregelmäßig geformten Fragmenten beobachtet (Abb. 5.79 b).

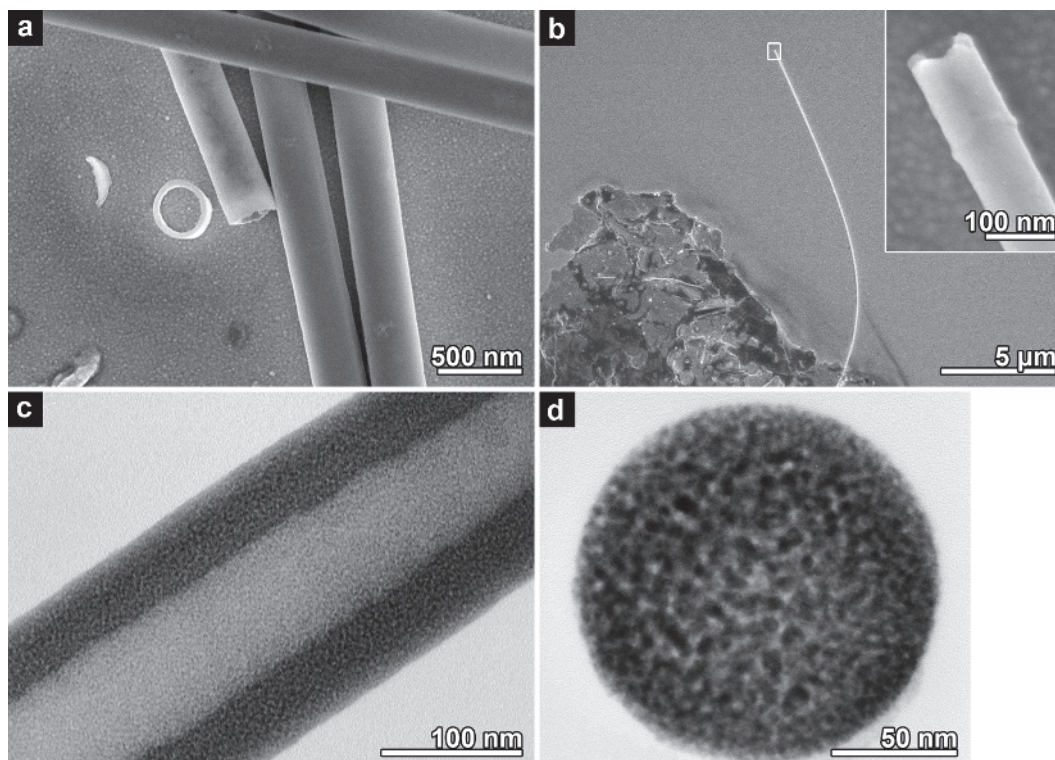


Abbildung 5.78.: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Nanostrukturen, die mit Disulfitoaurat-Stammlösung, NaBH_4 und 1,2-Ethandithiol erhalten wurden. **(a)** REM-Aufnahme von Nanoröhren. **(b)** REM-Aufnahme einer schmalen Nanoröhre. Die Einfügung zeigt die vergrößerte Röhrenöffnung. **(c)** TEM-Aufnahme eines Längsschnitts einer Komposit-Nanoröhre. **(d)** TEM-Aufnahme eines Querschnitts eines Komposit-Nanodrahts. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

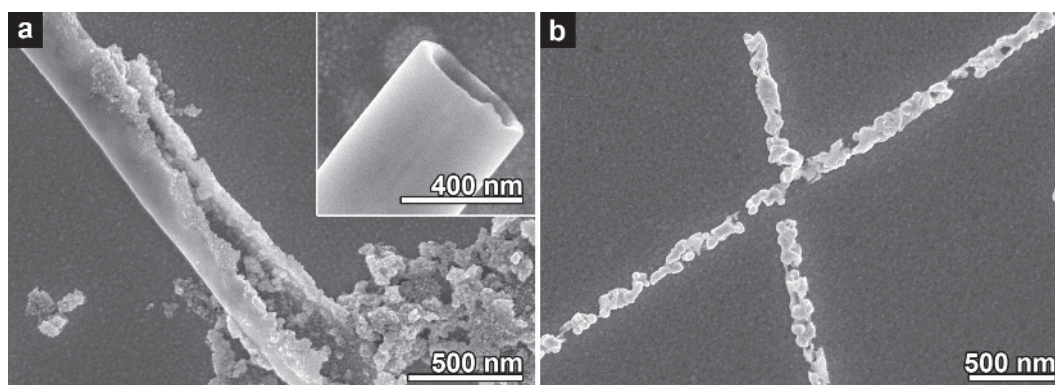


Abbildung 5.79.: **(a)** REM-Bild einer aufgebrochenen, auf der Innenseite stromlos mit Au modifizierten Komposit-Nanoröhre, die mit Au(I) und 1,2-Ethandithiol hergestellt wurde. Die Einfügung zeigt eine unmodifizierte Komposit-Nanoröhre mit ihrer glatten Wandstruktur. **(b)** REM-Bild von Au-Komposit-Nanoröhren, die auf einem Si-Plättchen für 30 min an Luft auf 250 °C erhitzt wurde. Mit Erlaubnis nachgedruckt (editiert) aus [F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe und W. Ensinger, J. Colloid Interface Sci. 389 (2013), 23-30]. Copyright (2012) Elsevier B.V.

Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde ein hochflexibles *in situ*-Verfahren zur Herstellung von Nanopartikel-Ligand-Kompositfilmen vorgestellt, das Charakteristika der Schicht-für-Schicht-Synthese und der SILAR-Methode in sich vereint. Aufgrund der

iterativen Reaktionsführung, die im Gegensatz zur stromlosen Metallabscheidung die Oxidations- und Reduktionsmittel einzeln und zeitlich voneinander getrennt einführt und die Reaktion um einen dritten Schritt der Ligandenadsorption erweitert, eignet sich die Methode zur Umgehung der Massentransportproblematik, die in der stromlosen Metallabscheidung durch Verringerung der Reaktionsrate lediglich abgemildert werden kann. Die sich daraus ergebende Möglichkeit, zu hochaspektigen Nanostrukturen zu gelangen, wurde mit der Synthese wohldefinierter Komposit-Nanoröhren demonstriert. Als potentielle Anwendungsfelder für die Nanokomposite kommen beispielsweise chemoresistive Sensoren [422], Einzelelektronen-Leiter [434] oder katalytische Prozesse [403, 435] in Frage.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung und wissenschaftliche Einordnung der Kernresultate

Obwohl die stromlose Metallisierung von ionenspurgeätzten Polymeren einen ausgesprochen vielseitigen Zugang zu metallischen Nanoröhren gewährt, nutzten die seit der Entstehung dieses Forschungsfelds getätigten Arbeiten zumeist nur eine geringe Zahl an standardisierten Synthesen. Trotz der beeindruckenden Resultate, die in der Herstellung und Anwendung dieser Klasse anisotroper Nanomaterialien erzielt werden konnten, blieb die Methode daher zahlreichen reaktionsbedingten Beschränkungen der Produktmorphologie und -zusammensetzung verhaftet. Übliche Limitierungen betreffen dabei die minimal erreichbare Wandstärke, den minimalen Durchmesser und das maximale Aspektverhältnis homogen ausgebildeter Nanoröhren sowie die Partikelstruktur und die Auswahl der einsetzbaren Metalle oder Metallkombinationen. Im Anschluss an eine grundlegende Analyse der Voraussetzungen und Begrenzungen der stromlosen Herstellung metallischer Nanoröhren wurde daher in dieser Arbeit ein integraler Ansatz gewählt. Dieser baut auf der Optimierung und wechselseitigen Abstimmung der beiden für die Metallabscheidung verantwortlichen Prozesse - der Templataktivierung und der stromlosen Metallabscheidung - auf, verfolgt rationale und verallgemeinerbare Strategien und berücksichtigt mechanistische Aspekte.

Gruppe	Metall(e)	Synthesestrategie	Abscheidungsbad	
9	Rh	moderate Stabilisierung durch Komplexbildung mit Pyridinen	Rh(III) Pyridin Hydrazin	Rh(III)* 4-Picolin Hydrazin
10	Ni	moderate Stabilisierung durch Komplexbildung mit geeigneter Polyaminocarbonsäure	Ni(II) IDA Hydrazin	
10	Pd	starke Stabilisierung durch simultanen Einsatz von Liganden und Adsorbatbildnern	Pd(II)* EDTA, DMAP Hydrazin	Pd(II), DMAP, Acetylaceton Hydrazin
10	Pt	Stabilisierung durch partiellen Ligandentausch am Platinpräkursor	Pt(IV) Ethylendiamin Hydrazin	
11	Cu	zusätzliche Stabilisierung durch Zweitliganden	Cu(II), Tartrat, Ethylendiamin, Formaldehyd	
11	Ag	starke Stabilisierung durch chelatisierenden Aminliganden	Ag(I) Ethylendiamin Tartrat	
11	Au	zusätzliche Stabilisierung durch Einsatz von Adsorbatbildnern	Au(I) Sulfit, DMAP Formaldehyd	Au(I), Sulfit, EDTA Halogenide Formaldehyd
10 / 11	Cu / Pt	Anwesenheit stabilisierender Liganden, gehemmter Ligandenaustausch am Platinpräkursor	Cu(II), Pt(IV), Tartrat, Ethylendiamin, Formaldehyd	

Abbildung 6.1.: Übersichtstabelle zu den wichtigsten in dieser Arbeit vorgestellten stromlosen Abscheidungsbadern, geordnet nach dem zu Grunde liegenden Metall und dessen Gruppe im Periodensystem. Aufgeführt sind neben der jeweiligen Synthesestrategie die Hauptkomponenten der Abscheidungsbad (Schwarz: Metallkation; Rot: Ligand / Adsorbatbildner; Blau: Reduktionsmittel). Mit einem Stern markierte Bäder sind für die Metallisierung nichtaktivierter Substrate besonders geeignet.

Zur Übersicht sind die Hauptkomponenten der wichtigsten in dieser Arbeit vorgestellten stromlosen Abscheidungsbadern in Abb. 6.1 zusammengefasst. Ebenfalls aufgeführt sind die der Entwicklung der Reaktionslösungen jeweils zu Grunde

liegenden Strategien. Als Kriterium für die Auswahl diene die erfolgreiche Synthese hochaspektiger, wohldefinierter metallischer Nanoröhren; liegen wie im Fall der stromlosen Ag-Abscheidung mehrere Reaktionssysteme vor (Pyridin und Ethylendiamin als Liganden), mit denen vergleichbare Resultate erhalten werden können, findet eine Beschränkung auf das vielseitigste System statt. Werden in verschiedenen Bädern chemisch deutlich andersgeartete Komponenten eingesetzt (z.B. Halogenide und Pyridine als Adsorbatbildner im Au-System) oder Reaktionslösungen mit stark abweichenden Nukleationseigenschaften erhalten (z.B. oberflächenselektive, aber nichtkatalysierte Abscheidung im Pd-System), werden auch diese Ergebnisse aufgeführt.

6.1.1 Aktivierung der Template

Ausgehend von dem bisher kaum untersuchten Einfluss der Aktivierung auf die Ausbildung metallischer Nanoröhren wurden zwei einfache und flexible Verfahren vorgestellt, die es erlauben, auf Polymertemplaten Keime unterschiedlicher Metalle sowie einstellbarer Dichte zu erzeugen. Während die wiederholte Aktivierung im Sn(II)-Ag(I)-System zum kontinuierlichen Aufbau von Dünnschichten aus Ag-Nanopartikeln genutzt werden kann, erlaubt die Sensibilisierung der Template durch die Aufnahme von Reduktionsmitteln im angequollenen Zustand die Aktivierung mit unterschiedlichen Metallsalzlösungen. In dieser Arbeit wurden so Keime der Metalle Pd, Pt, Ag und Au auf PC- und PET-Template aufgebracht.

Für das Wachstum wohldefinierter metallischer Nanoröhren erwiesen sich folgende Kriterien als entscheidend: (i) Die Wahl eines Keimtyps hoher Aktivität unter Berücksichtigung möglicher Austausch- und Nebenreaktionen. (ii) Eine ausreichende Dichte an Keimen, an denen Metallfilmnukleation stattfindet. Geringe Nukleationswahrscheinlichkeiten können dabei durch höhere Keimbelastungen ausgeglichen werden. (iii) Die nanoskalige Homogenität der Aktivierung, v.a. in den schlecht zugänglichen, inneren Templatebereichen.

Aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit der stromlosen Metallabscheidung von der initialen Substrataktivität ist die mit beiden Methoden mögliche Herstellung von Templaten maßgeschneiderter Aktivität von elementarer Bedeutung sowohl für die Herstellung metallischer Nanoröhren als auch verwandter, morphologisch anspruchsvoller Strukturen. Da die stromlose Metallisierung von Polymersubstraten ein bedeutsamer, auch industriell genutzter Prozess ist, reicht die Bedeutung der vorgestellten Resultate zusätzlich über die Nanomaterialsynthese hinaus.

6.1.2 Stromlose Nanoröhrensynthese

Als wichtige Anforderungen an die Abscheidungsbedingungen für die stromlose Nanoröhrensynthese sind zu nennen: (i) Genügende Badstabilität. (ii) Eine ausreichend langsame Abscheidungsreaktion. (iii) Zuverlässige Nukleation. (iv) Nanoskalige Homogenität der erhaltenen Filme. In dieser Arbeit wurde anhand zahlreicher Beispiele gezeigt, dass durch die Optimierung bestehender und gezielte Entwicklung neuer stromloser Abscheidungsbedingungen unter Berücksichtigung dieser spezifischen Erfordernisse das mit der genutzten Methodenkombination verfügbare Produktspektrum umfassend erweitert werden kann. In einigen Fällen war es zudem möglich, die Morphologie der Metallfilme und der daraus aufgebauten Nanostrukturen durch Variation der Synthesebedingungen zu beeinflussen. Durch Modifikation bereits in der Nanoröhrensynthese eingesetzter Abscheidungsbedingungen (Cu, Ag, Au, Pd) wurden anspruchsvollere Röhrenmorphologien mit geringeren Durchmessern, geringeren Wandstärken und höheren Aspektverhältnissen realisiert, während nach bestem Wissen des Autors erstmalig Nanoröhren aus Rh, Pt, Cu-Pt und reinem Ni stromlos in ionenspurgeätzten Polymertemplaten abgeschieden werden konnten. Die Metallisierungsreaktionen beinhalten somit neben den technisch wichtigen Münzmetallen einige relevante Vertreter der Platingruppenmetalle und die Direktabscheidung einer Legierung. Somit wurden alle bedeutsamen, stromlos abscheidbaren Metalle behandelt.

Mit dem konsekutiven Einsatz verschiedener Abscheidungsbedingungen (Pt-Ru-Nanoröhren) und der Nutzung der erzeugten Strukturen als Opfertemplate (Ag-Nanoröhren) wurden Ansätze aufgezeigt, wie die bereits umfangreichen synthetischen Möglichkeiten durch die Kombination mehrerer Verfahren in Richtung komplexer, multimetallischer Systeme noch erweitert werden können.

Neben der Beeinflussung von Produktstruktur und -zusammensetzung konnte im Fall der stromfreien Pd- und Rh-Abscheidung zudem der Nukleationsmodus durch die Zusammensetzung der Reaktionslösungen gezielt eingestellt werden. Der Wechsel von der heterogen katalysierten zur unspezifisch-heterogenen Variante erlaubt die Metallisierung nicht-aktivierter Oberflächen und kann sowohl bestehende Prozesse vereinfachen (Wegfall der Aktivierungsschritte) als auch neue Substrattypen zugänglich machen. Schließlich können diese stromlosen Abscheidungen als eigenständige, anderen Metallisierungsreaktionen vorgeschaltete Aktivierungsmethoden genutzt werden. In Abb. 6.2 werden konventionelle stromlose Abscheidungen der aktivierungsfreien Variante schematisch gegenübergestellt.

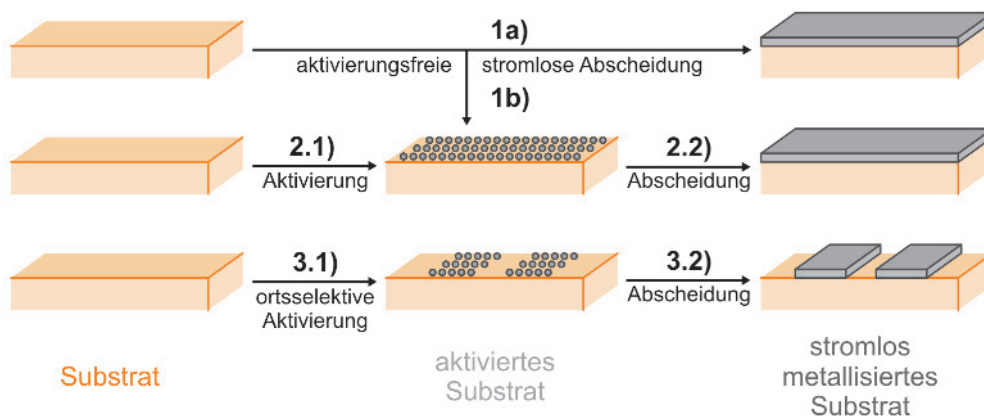


Abbildung 6.2.: Syntheschema zur Durchführung stromloser Metallisierungsreaktionen unterschiedlicher Nukleationsselektivität. Pfad 1a zeigt eine aktivierungsfreie stromlose Abscheidung, bei der das Substrat ohne Vorbehandlungsschritt beschichtet wird. Dieser Reaktionstyp kann auch zur Aufbringung von Keimen für eine nachfolgende stromlose Abscheidung verwendet werden (Pfad 1b). Zu einem mit Pfad 1a vergleichbaren Endprodukt führt die Kombination eines vollständig aktivierten Substrats mit einer Abscheidung, die lediglich auf katalytischen Oberflächen stattfindet (Pfad 2). Durch die Verbindung einer solchen stromlosen Abscheidung konventioneller Reaktivität mit partiell aktivierten Substraten sind strukturierte Metallfilme zugänglich (Pfad 3). Die in Pfad 1 dargestellte Reaktionsvariante besitzt die hierfür notwendige Abscheidungsselektivität nicht.

Sowohl in der Entwicklung als auch in der Verbesserung stromloser Abscheidungsbadern für die Nanomaterialsynthese zeigte sich wiederholt der Nutzen strategisch eingesetzter (koordinations)chemischer Konzepte. Als wiederkehrende Motive mit hervorzuhebender Bedeutung sind zu nennen: (i) Die Einstellung der Reaktivität von Metallkationen durch die Wahl der Liganden unter Ausnutzung und Berücksichtigung der Kinetik des Ligandenaustauschs sowie der Komplexstabilität. (ii) Die Manipulation der Aktivität von Metalloberflächen bezüglich der autokatalytischen Abscheidungsreaktionen durch die Einbringung von Adsorbatbildnern. (iii) Die Veränderung der Reduktivkraft und der Gleichgewichtslage von Protonierungsreaktionen durch pH-Variation. (iv) Die Betrachtung der stromlosen Abscheidung aus der Perspektive verwandter Methoden wie der formkontrollierten Herstellung metallischer Nanopartikel, der Nanopartikelschätzung oder der SILAR-Technik. Wie in dieser Arbeit etwa anhand der Herstellung von Nanoröhren aus ligandverknüpften Metallpartikeln oder der Verbesserung der stromfreien Au- und Pd-Abscheidung ersichtlich geworden ist, erwies sich die Einordnung in einen erweiterten Kontext als äußerst förderlich, um das nanotechnologische Potential der reduktiven Metallisierung besser auszuschöpfen.

Aufgrund der ausgeprägten Elementabhängigkeit der zahlreichen, für die stromlose Metallabscheidung relevanten Reaktivitäten (z.B. Reduzierbarkeit, Koordinationsgeometrie, Bindungsenergien, bevorzugte Oxidationsstufen, katalytische Aktivität) variieren die in dieser Arbeit aufgeführten Abscheidungsbedingungen deutlich hinsichtlich Temperatur, pH-Wert, Art des Reduktionsmittels und der Liganden, Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer und Reaktionsrate. Dennoch lassen sich verallgemeinernde Aussagen treffen: (i) Die Reaktivität der Abscheidungsbadern korreliert zumeist invers mit deren Abscheidungsselektivität. Wird die Redoxreaktion verlangsamt, erhöht sich in der Regel die Stabilität der Bäder gegenüber homogener Nukleation. Umgekehrt führt eine höhere Temperatur bzw. eine Senkung der Aktivierungsenergiebarrieren - z.B. realisierbar durch die Nutzung eines schwächeren Liganden oder eines stärkeren Reduktionsmittels - zu einer Steigerung der Raten aller Teilreaktionen und wirkt damit der Bevorzugung der heterogen katalysierten Reduktion im metastabilen Gleichgewichtszustand entgegen (siehe Energieschema in Abb. 2.17). (ii) Für die bor- und phosphorfreie Abscheidung von Platingruppenmetallen stellt Hydrazin das privilegierte Reduktionsmittel dar, während im Fall der Münzmetalle metastabile Redoxpaare effektiv mit organischen Reduktionsmitteln realisiert werden können. (iii) Die Oxidationskraft der Metallkationen sollte durch die Ligandenwahl auf ein mittleres Niveau eingestellt werden, welches die Abscheidung bei moderaten Reaktionsbedingungen zulässt und zugleich homogene Nukleation effektiv unterdrückt. Bei der Modifikation stromfreier Abscheidungsbadern für die Nanomaterialsynthese ist dabei meist eine stärkere Stabilisierung erforderlich, z.B. durch Austausch des ursprünglichen Liganden durch einen strukturell verwandten Chelatliganden oder die gleichzeitige Nutzung mehrerer Liganden.

6.1.3 Gesamtbewertung

In der Summe wird mit dieser Arbeit ein umfangreiches synthetisches Instrumentarium vorgelegt, das den Parameter- raum der mit der genutzten Methodenkombination zugänglichen Produkte umfassend erweitert und damit das in der

Herstellung metallischer Nanoröhren variabler Zusammensetzung und wohldefinierter Struktur noch offenstehende Potential eindrucksvoll demonstriert. Gegenüber Syntheserouten, die Faser-, AAO- oder Opfertemplate nutzen, erlauben mit optimierten Reaktionen stromlos metallisierte Polymertemplate einen weitaus höheren Grad an struktureller Kontrolle. Aufgrund der außerordentlichen Flexibilität der reduktiven Metallabscheidung [382, 436] sind die in dieser Arbeit zusammengetragenen Ergebnisse auf andere Substratmorphologien und Trägermaterialien gut übertragbar und daher von allgemeinem Interesse für die stromfreie Synthese von anspruchsvollen Nanostrukturen.

Mit der signifikant verbesserten Kontrolle der Aktivierungs- und Metallisierungsreaktionen wird einem Kernanliegen der Nanotechnologie Rechnung getragen: der gezielten und möglichst kleinräumigen Manipulation von Materie. In einer großen Bandbreite an Reaktionen konnte so eine Brücke von der Syntheseentwicklung über die Herstellung, Charakterisierung und Optimierung der erhaltenen Nanostrukturen bis hin zu deren effektivem Einsatz in Modellreaktionen aus der organischen Chemie, der elektrochemischen Energiegewinnung und der Elektroanalytik geschlagen werden. Entsprechend der ausgeprägten Abhängigkeit der Eigenschaften eines Materials von dessen nanoskopischer Struktur und Zusammensetzung wurden in dieser Arbeit neben Leistungssteigerungen auch neue Funktionalitäten realisiert.

Mit der Nutzung templateeingebetteter Nanoröhrenanordnungen als Durchflussreaktoren sowie der Elektrodenmodifikation mit Suspensionen ungeträgerter Nanoröhren konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Strukturen einfach gehandhabt und implementiert werden können. Dabei können die Nanoröhren im Fall der Membranen unter Beibehalt ihrer Ordnung direkt in makroskopische Geräte integriert werden. Angesichts der technischen Herausforderungen, die sich üblicherweise in der Überbrückung vieler Größenordnungen z.B. in der Mikro-Nano-Integration stellen, ist dies ein bedeutsames Resultat.

6.2 Ausblick

Die Breite der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Aufgabenstellung, die vielfältigen, aus den hier gezeigten Synthesen erwachsenden Anknüpfungspunkte und die hohe Flexibilität der beiden genutzten Hauptprozesse eröffnen zahlreiche Möglichkeiten für Folgeuntersuchungen.

6.2.1 Weitergehende Untersuchungen zu metallischen Nanoröhren

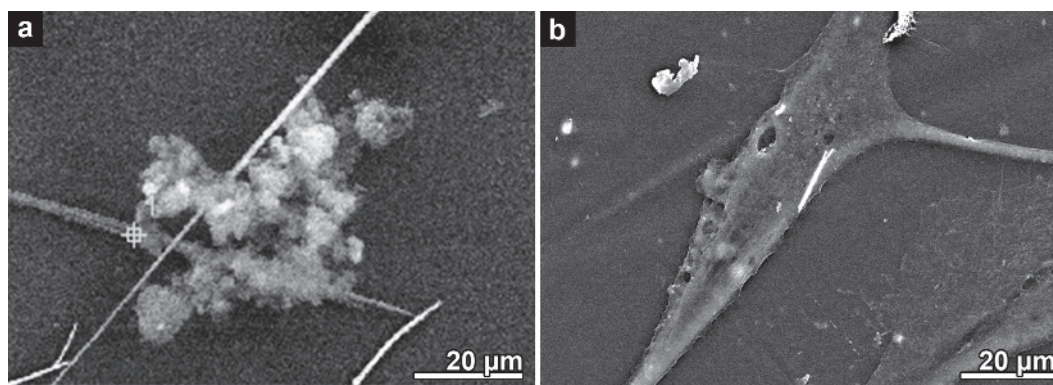


Abbildung 6.3.: REM-Aufnahmen metallischer Nanoröhren, die von Knochenzellen überwachsen wurden. (a) Au-Nanoröhren. (b) Pt-Nanoröhren.

Obwohl in dieser Arbeit hochaspektige Nanoröhren aus einer Vielzahl an Metallen hergestellt werden konnten, besitzen die Synthesen nicht alle dieselbe Vielseitigkeit. So blieb z.B. der minimale Durchmesser der Ag-Nanoröhren durch den relativ großen Partikeldurchmesser beschränkt. Diese auch in einer anderen Arbeit gefundene Problematik verhindert den Einsatz von Ag-Nanoröhren z.B. in der größenselektiven Molekültrennung [150]. Weiterhin kann z.B. die kostenrelevante Massenaktivität der in der Methanoxidation eingesetzten Pt-Nanoröhren durch Verringerung der Wandstärke gesteigert werden. Neben der Syntheseoptimierung für spezifische Anwendungen können auch neue Reaktionen für die Herstellung von Nanoröhren entwickelt werden, etwa für die seltenen und nur sporadisch genutzten Platingruppenmetalle Ir und Os oder Legierungssysteme. Zusätzlich sind durch Kombination unterschiedlicher stromloser Abscheidungen multimetallische, konzentrische Röhrensysteme zugänglich. In dieser Arbeit wurde mit den Pt-Ru-Kern-Hülle-Röhren eine Beispielstruktur dieses Typs behandelt, die von den synergistischen Eigenschaften ihrer Komponenten profitiert. Auch die anhand der Ag-Nanoröhren aufgezeigten Möglichkeiten zur Derivatisierung der Nanostrukturen durch Austauschreaktionen können umfassend ausgebaut werden. Neben Ag sind hier stromlos abgeschiedene Ni-Nanostrukturen

von besonderem Interesse, da Ni vielseitig substituiert werden kann und in Kombination mit anderen Metallen oftmals synergistische Effekte zeigt [104, 216, 437, 438].

Neben den in dieser Arbeit vorgestellten, im Schwerpunkt katalytischen Einsatzgebieten besteht auch die Möglichkeit, die unter Verwendung optimierter Abscheidungsreaktionen erhaltenen Nanoröhren in anderen Anwendungsfeldern zu nutzen. Organisiert durch Dr. Mubarak Ali (TU Darmstadt, Teilfachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Materialanalytik) wurden modifizierte Au-Nanoröhren bereits erfolgreich in Experimenten zum permselektiven Stofftransport eingesetzt [397]. Mit der getätigten Optimierung sind gegenüber der Standardsynthese aufgrund der deutlich verringerten Partikelgröße und der ausgezeichneten Filmhomogenität hochdefinierte Kanalmorphologien von geringen Durchmessern, wie sie für Permeationsversuche von ausschlaggebender Bedeutung sind, nun besser zugänglich. Als ein weiteres Gebiet von hohem Stellenwert können zellbiologische und medizinische Anwendungen genannt werden. Hier wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prochnow (Ruhr-Universität Bochum, Medizinische Fakultät, Institut für Anatomie) bereits Folgeuntersuchungen angestoßen. In ersten Experimenten wurde die Zellverträglichkeit stromlos erzeugter Au- und Pt-Nanoröhren bestätigt (Abb. 6.3).

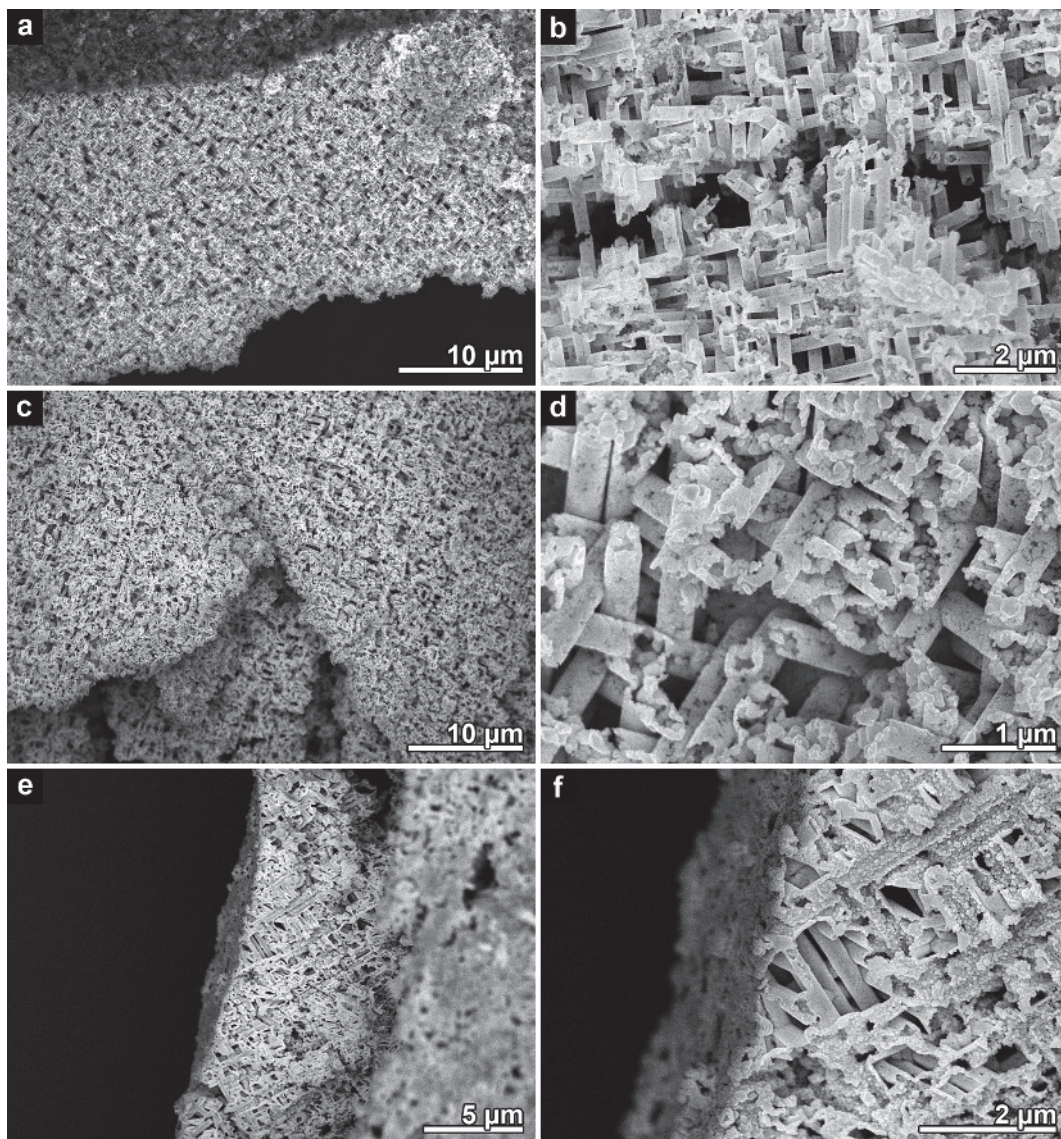


Abbildung 6.4.: REM-Aufnahmen templatbefreier, freistehender Nanoröhrennetzwerke. (a,b) Ni-B-Nanoröhren. (c,d) Ag-Nanoröhren. (e,f) Au-Nanoröhren.

Zudem ist es von Interesse, die erweiterten synthetischen Möglichkeiten für die Erschließung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu verwenden. Ein mögliches Feld ist die Untersuchung der Rayleigh-Instabilität metallischer Nanoröhren. Wie mit Polyelektrolyt-Nanoröhren durchgeführte Experimente nahelegen, könnte der Röhrenzerfall auch zur Erzeugung von kapselförmigen Hohlstrukturen genutzt werden [439].

Da sich diese Arbeit aufgrund ihrer Schwerpunktsetzung auf parallele Nanoröhrenanordnungen als die am häufigsten genutzten strukturellen Vertreter der Hohltemplatmethode beschränkt, ergeben sich umfangreiche Perspektiven aus der Nutzung ionenspurgeätzter Template mit komplexerer Struktur. Wie von Rauber gezeigt wurde [440], können durch Mehrfachbestrahlung und Winkelvariation unter optionaler Zwischenätzung der Template sowohl dreidimensionale Porennetzwerke als auch hierarchische und verzweigte Porenkollektive erzeugt werden. Da die hier vorgestellten Metallisierungsreaktionen für die Nutzung anspruchsvoller Substratmorphologien optimiert wurden, konnten mit ihnen in solchen Templaten bereits in ersten Experimenten freistehende Nanoröhrennetzwerke hergestellt werden (Abb. 6.4).

Die so erhaltenen Röhrenverbünde zeigten analog zu den Nanodrahtnetzwerken [440] eine gegenüber den Individualstrukturen deutlich vereinfachte Handhabbarkeit. So konnten templatbefreite Nanoröhrennetzwerke auch in makroskopischen Dimensionen isoliert und manipuliert werden (Abb. 6.5). Dieser synthetische Zugang zu monolithischen, hochgradig porösen und geordneten metallischen Nanostrukturen ist wissenschaftlich hochinteressant. Da metallische Nanoröhren wie u.a. in dieser Arbeit gezeigt leistungsstarke Funktionsmaterialien darstellen, sind stromlos in Polymeremplaten abgeschiedene Nanoröhrennetzwerke aufgrund ihrer hohen strukturellen und kompositionellen Variabilität, ihrer großen spezifischen Oberfläche, ihrer günstigen Massentransporteigenschaften und ihrer guten Verarbeitbarkeit hervorragend für katalytische und sensorische Anwendungen geeignet. Daher sind in diesem Bereich umfassende Folgeuntersuchungen geplant.

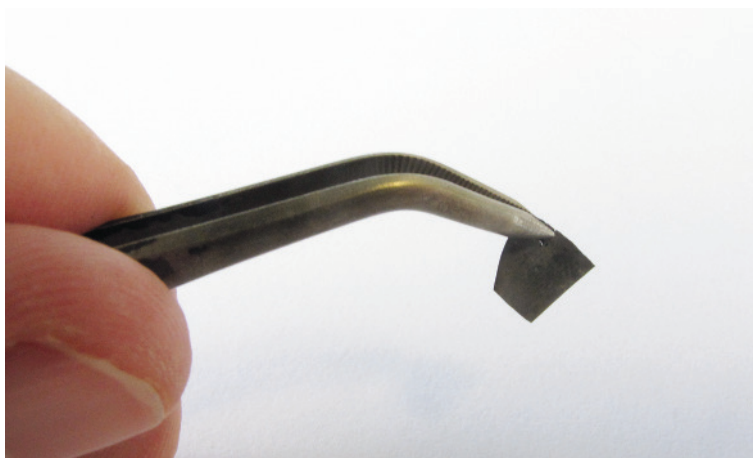


Abbildung 6.5.: Photographie eines mit einer Pinzette gehaltenen, freistehenden, aus der Templatmatrix herausgelösten Pt-Nanoröhrennetzwerks von 30 µm Dicke.

6.2.2 Stromfreie Synthese anderer Nanomaterialien

Die ausgeprägte Flexibilität der vorgestellten stromlosen Metallabscheidungen sowohl bezüglich der Substratmorphologie als auch des Substratmaterials eröffnet weitreichende Perspektiven jenseits der Nanoröhrenherstellung in Polymeremplaten. Der Nutzen der hohen synthetischen Kontrolle der optimierten Reaktionen spielt hierbei eine entscheidende Rolle.

Oftmals sind besonders komplexe Nanostrukturen erst durch die Kombination mehrerer Synthesemethoden zugänglich [161, 441–444]. Ein vielversprechender Ansatz besteht daher in der Anwendung der in dieser Arbeit entwickelten reduktiven Metallisierungen auf mit anderen Verfahren erzeugte Nanomaterialien. Unter Nutzung der Templatmethode bieten sich hierfür z.B. elektrochemisch erzeugte Nanodrähte und deren Anordnungen an. Wie erste Experimente zeigen, konnten Nanodrähte und Nanodrahtnetzwerke so mit verschiedenen Metallschichten überzogen werden (Abb. 6.6), was zur Erzeugung von Kern-Hülle-Strukturen führte. Das stromfrei eingebrachte Zweitmetall kann beispielsweise genutzt werden, um einen Heterogenkatalysator masseneffektiv auf ein Trägermetall aufzutragen oder um neue Funktionalitäten in ein System einzubringen.

In Ionenspurtemplaten erzeugte, eindimensionale Nanostrukturen wie Nanodrähte oder -röhren können einzigartige Eigenschaften aufweisen, sind vor allem im Fall monolithischer oder eingebetteter Strukturen relativ leicht implementierbar und haben daher trotz ihrer vergleichsweise aufwendigen Herstellung berechnete Anwendungsfelder. Bestätigung findet diese Einschätzung beispielsweise in der kommerziellen Nutzung ionenspurgeätzter Template. Durch Anwendung der stromlosen Metallabscheidung auf leicht verfügbare Substrate können die technischen Vorteile dieser Methode besser ausgeschöpft werden. Relevant ist hier vor allem die Möglichkeit, mit den auf homogene nanoskalige Abscheidung hin optimierten Reaktionen sehr dünne Filme funktionaler Edelmetalle abzuschcheiden, da für die zügige Abscheidung großer Filmstärken bereits ein umfangreiches synthetisches Repertoire existiert. Als potentiell, anwendungsnahes Einsatzgebiet kann außerdem die Modifikation von anorganischen und polymeren Membranen z.B. für die Unterdrückung

des Methanol-Crossovers in Brennstoffzellen [445], die permselektive Trennung von Wasserstoff [313] oder die Einbringung katalytischer Aktivität [446] genannt werden. Wichtige Substratklassen stellen auch Kohlenstoffmaterialien (z.B. als leitfähige Trägerstrukturen für die Elektrokatalyse [318]) und Halbleiter dar (z.B. für die Erzeugung leitfähiger Kontakte für die Mikroelektronik [363]). Gerade die beiden letztgenannten Felder könnten von den in dieser Arbeit geschaffenen Möglichkeiten profitieren, extrem dünne und dennoch homogene Partikelfilme auf nichtaktivierten Oberflächen abzuschcheiden. In Zusammenarbeit mit Benedikt Peter (TU Darmstadt, Teilfachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Erneuerbare Energien) wurden erste Experimente zur Metallisierung von Kohlenstoff-Gasdiffusionslagen vorgenommen, um erprobte Substrate mit ausgezeichneten Diffusionseigenschaften mit Hilfe einer technisch einfachen und gut skalierbaren Methode mit katalytisch aktiven Nanostrukturen zu funktionalisieren (Abb. 6.7).

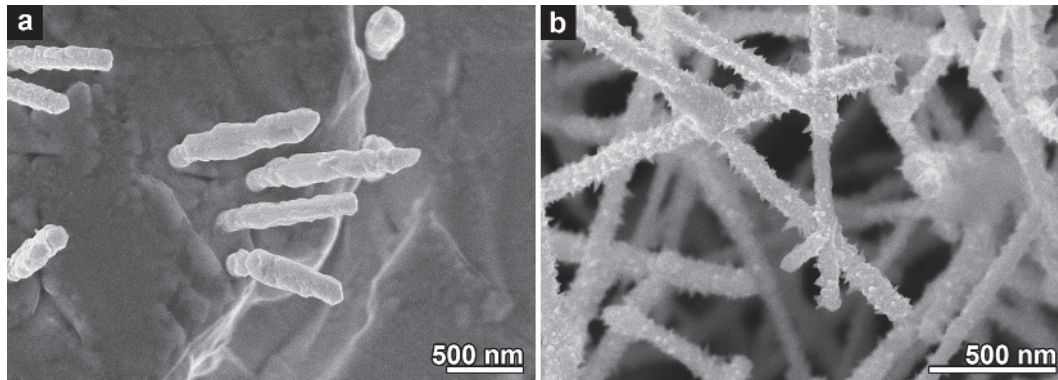


Abbildung 6.6.: REM-Aufnahmen stromfrei dekoriierter, elektrochemisch erzeugter Nanodrähte. Die von den entsprechenden Nanoröhrensynthesen bekannten Filmmorphologien sind gut zu erkennen (vgl. Kapitel 5.3 und 5.7). **(a)** Ag-beschichtete Au-Nanodrähte (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Dr. Ina Alber, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Materialforschung). **(b)** Ni-beschichtetes Pt-Nanodraht-Netzwerk (in Zusammenarbeit mit Dr. Markus Rauber, TU Darmstadt, Materialanalytik).

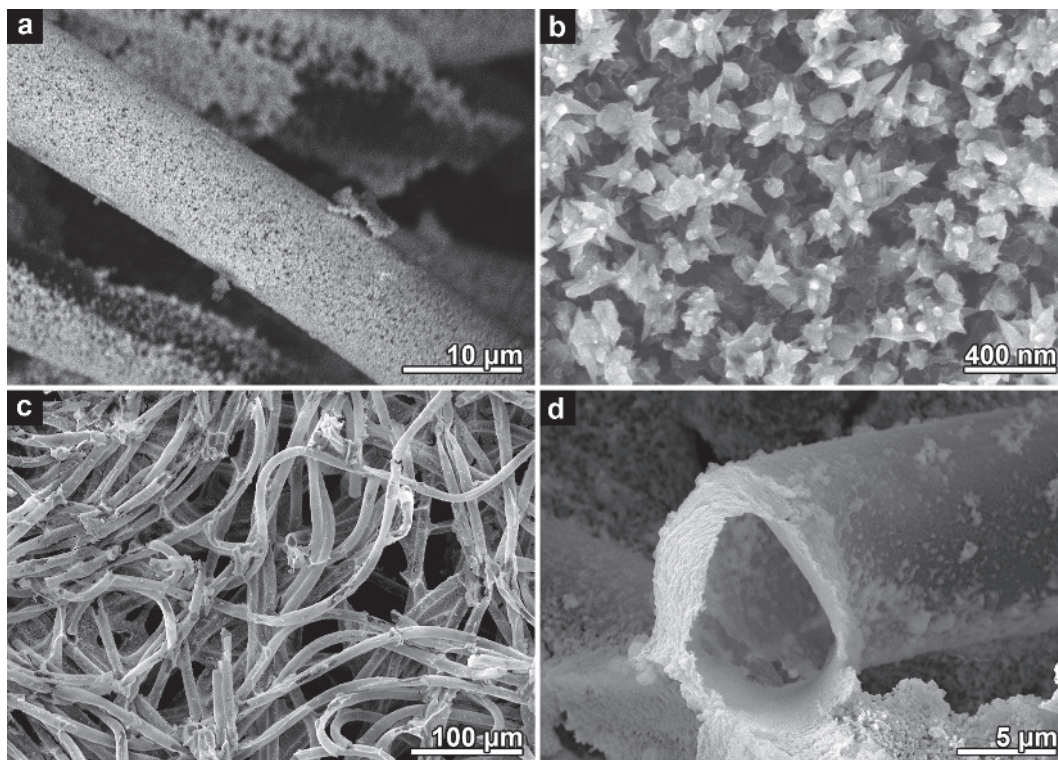


Abbildung 6.7.: REM-Bilder der durch Ni-Beschichtung erhaltenen Membranen. **(a)** Mit Ni bewachsene Kohlenstofffaser einer Gasdiffusionslage. **(b)** Vergrößertes Bild des Ni-Oberflächenfilms aus (a). Man beachte die für reines Ni typische, stachelige Filmstruktur (vgl. Kapitel 5.3). **(c)** Nach Pyrolyse einer Ni-Kohlenstoffmembran erhaltenes Röhrengeflecht. **(d)** Vergrößerte Aufnahme einer Röhrenöffnung aus (c).

Ein weiteres Forschungsgebiet bezüglich der direkten Beschichtung inaktiver Substrate, in dem in Zusammenarbeit mit der Evonik Industries GmbH bereits Folgeuntersuchungen angestoßen wurden, ist die Metallisierung von magnetischen Trägerpartikeln zur Erzeugung von hochoberflächigen, stabilen und masseneffektiven Heterogenkatalysatoren [447], die aufgrund der zusätzlichen Funktionalität des Kernpartikels z.B. magnetisch recycelt [265, 391, 405] oder induktiv geheizt [448] werden können. Erste Ergebnisse zeigen, dass modifizierte stromfreie Abscheidungen zur homogenen Bedeckung des Trägers mit metallischen Nanopartikeln genutzt werden können (Abb. 6.8).

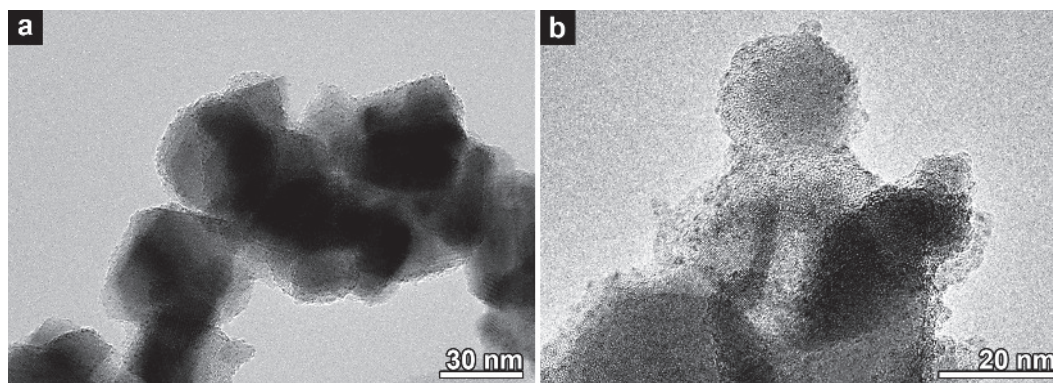


Abbildung 6.8.: Stromlos mit metallischen Nanopartikeln beschichtete, magnetische Trägerpartikel. In der Summe wurden multifunktionale Partikel erhalten, die in der Nitrophenolreduktion ein hohes katalytisches Potential zeigten und die problemlos magnetisch vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden konnten.

Angesichts der in dieser Arbeit aufgezeigten, bemerkenswerten Aktivitäten metallischer Nanoröhren in der Durchflusskatalyse und der erzielten, hervorragenden Abscheidungshomogenitäten ergeben sich wichtige Perspektiven aus der stromfreien Funktionalisierung mikrofluidischer Systeme oder der direkten Implementierung von Nanoröhrenmembranen in diesem Bereich [14, 146]. Die ausgezeichnete Eignung der reduktiven Metallisierung zur Modifikation miniaturisierter Kanäle, die schematisch der Nanoröhrensynthese stark ähnelt, wurde dabei in ersten Ansätzen aufgezeigt [341, 342]. Entsprechend erscheint eine Übertragung der für die Nanoröhrensynthese optimierten Reaktionen auf mikrofluidische Fragestellungen sowie die Mikroreakorteknik [347, 400, 401, 449, 450] äußerst vielversprechend und wird daher im Anschluss an diese Arbeit weiter verfolgt werden.

Von Bedeutung ist zudem die an mehreren Stellen aufgezeigte Möglichkeit, die Morphologie stromlos abgeschiedener metallischer Dünnschichten und daraus abgeleiteter Nanostrukturen zu verändern. Angesichts der Strukturabhängigkeit der Eigenschaften metallischer Nanomaterialien ergeben sich aus diesen Resultaten in vielen Anwendungsfeldern beachtenswerte Forschungsperspektiven (z.B. SERS, Heterogenkatalyse, Oberflächen mit einstellbarer Benetzbarkeit).

Abschließend hofft der Autor, dass die hier vorgestellten Ergebnisse und Konzepte ihren Teil dazu beitragen werden, die erheblichen Möglichkeiten der stromlosen Metallabscheidung als einer überraschend einfachen und vielseitigen, im Detail aber durchaus anspruchsvollen Reaktionsklasse für die Herstellung komplexer Nanomaterialien in Zukunft noch besser auszuschöpfen.

A Anhang - Kristallstrukturdaten

Kristalldaten und Strukturverfeinerung der in Abb. 5.22 gezeigten Verbindung.

Empirical formula

C₅₂ H₁₀₈ N₁₄ O₂₆ Pd₂

Formula weight

1558.32

Temperature

100(2) K

Wavelength

0.71073 Å

Crystal system, space group

Orthorhombic, Pbca

Unit cell dimensions

a = 21.6250(10) Å, $\alpha = 90^\circ$,

b = 17.8311(5) Å, $\beta = 90^\circ$,

c = 37.7740(10) Å, $\gamma = 90^\circ$

Volume

14565.6(9) Å³

Z, Calculated density

8, 1.418 Mg/m³

Absorption coefficient

0.577 mm⁻¹

F(000)

6520

Crystal size

0.24 x 0.16 x 0.06 mm

Theta range for data collection

2.45 to 26.37 deg.

Index ranges

-27 <= h <= 21, -18 <= k <= 22, -47 <= l <= 39

Reflections collected / unique

39540 / 14839 [R(int) = 0.0778]

Completeness to 2theta = 26.37

99.7%

Absorption correction

Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission

0.9662 and 0.8740

Refinement method

Full-matrix least-squares on F^2

Data / restraints / parameters

14839 / 48 / 930

Goodness-of-fit on F^2

1.063

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]

R1 = 0.0839, wR2 = 0.1187

R indices (all data)

R1 = 0.1499, wR2 = 0.1407

Largest diff. peak and hole

1.607 and -0.922 e. \AA^{-3}

B Anhang - Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Falk Adrian Münch
Geburtsdatum	15.04.1983
Geburtsort	Stuttgart

Schulausbildung

1989 - 1993	Grund- und Hauptschule Oberboihingen
1993 - 2002	Robert-Bosch-Gymnasium Wendlingen abgeschlossen mit der allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst

09.2002 - 06.2003	Behindertenwerkstätten Esslingen-Kirchheim
-------------------	--

Akademischer Werdegang

10.2003 - 04.2005	Studium der Chemie an der Universität Ulm abgeschlossen mit dem Vordiplom
04.2005 - 12.2008	Studium der Chemie an der Universität Marburg Durchführung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Jungclas im Fachgebiet Kernchemie des Fachbereichs Chemie <i>Titel der Arbeit: Optimierung der redoxchemischen Synthese von Gold-Nanoröhren in ionenspurgeätztem Polycarbonat-Templat</i> abgeschlossen mit dem Diplom
01.2009 - 02.2013	Promotion an der Technischen Universität Darmstadt unter Anleitung von Prof. Dr. W. Ensinger im Fachgebiet Materialanalytik des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften abgeschlossen mit dem Doktor der Naturwissenschaften



Literaturverzeichnis

- [1] C. Journet, M. Picher, V. Jourdain, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 142001.
- [2] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, *Advanced Materials* **2009**, *12*, 4208–4233.
- [3] Y. Wang, A. S. Angelatos, F. Caruso, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 848–858.
- [4] R. Xiao, S. I. Cho, R. Liu, S. B. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4483–4489.
- [5] C. R. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961–1966.
- [6] P. Apel, *Radiation Measurements* **2001**, *34*, 559–566.
- [7] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chemical Reviews* **1969**, 365–405.
- [8] Y. Sun, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1626–1642.
- [9] Y. Li, J. Wang, Z. Deng, Y. Wu, X. Sun, D. Yu, P. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 9904–9905.
- [10] J. Sun, J. Zhang, W. Liu, S. Liu, H. Sun, K. Jiang, Q. Li, J. Guo, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2412–2414.
- [11] A. M. Schwartzberg, T. Y. Olson, C. E. Talley, J. Z. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 16080–16082.
- [12] M. Wirtz, S. Yu, C. R. Martin, *Analyst* **2002**, *127*, 871–879.
- [13] G. A. Ozin, *Advanced Materials* **1992**, *4*, 612–649.
- [14] B. Y. Kim, C. B. Swearingen, J. A. Ho, E. V. Romanova, P. W. Bohn, J. V. Sweedler, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7620–7626.
- [15] S. M. Alia, G. Zhang, D. Kisailus, D. Li, S. Gu, K. Jensen, Y. Yan, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 3742–3746.
- [16] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 613–631.
- [17] Y. Liu, Q. Zhao, *Applied Surface Science* **2004**, *228*, 57–62.
- [18] P. Sahoo, S. K. Das, *Materials & Design* **2011**, *32*, 1760–1775.
- [19] H. O. Ali, I. R. A. Christie, *Gold Bulletin* **1984**, *17*, 118–127.
- [20] C. Larson, J. R. Smith, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **2011**, *89*, 333–341.
- [21] D. Zabetakis, W. J. Dressick, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2009**, *1*, 4–25.
- [22] R. J. Gilliam, S. J. Thorpe, D. W. Kirk, *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, *37*, 233–239.
- [23] M. D. Leo, F. C. Pereira, L. M. Moretto, P. Scopece, S. Polizzi, P. Ugo, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5955–5964.
- [24] G. Lövestam, H. Rauscher, G. Roebben, B. S. Klüttgen, N. Gibson, J.-P. Putaud, H. Stamm, Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes (JRC Reference Report), tech. rep., European Commission, Joint Research Center (JRC), **2010**.
- [25] M. Rauber, I. Alber, S. Müller, R. Neumann, O. Picht, C. Roth, A. Schökel, M. E. Toimil-Molares, W. Ensinger, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2304–2310.
- [26] F. L. Deepak, A. Margolin, I. Wiesel, M. Bar-Sadan, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *Nano: Brief Reports and Reviews* **2006**, *1*, 167–180.
- [27] X. Lu, M. S. Yavuz, H.-Y. Tuan, B. A. Korgel, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8900–8901.
- [28] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 353–389.
- [29] C. Wang, L. Wang, R. Long, L. Ma, L. Wang, Z. Li, Y. Xiong, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 8195–8198.
- [30] A. W. Hassel, B. B. Rodriguez, S. Milenkovic, A. Schneider, *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 795–801.
- [31] S. Sun, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3900–3904.
- [32] Y. Mei, G. Huang, A. A. Solovev, E. B. Urena, I. Mönch, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, O. G. Schmidt, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4085–4090.

- [33] Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chemistry - An Asian Journal* **2008**, 3, 664–676.
- [34] T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri, S. Uoyama, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 230–234.
- [35] A. Takai, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chemical Communications* **2008**, 4171–4173.
- [36] X. Zhang, W. Lu, J. Dai, L. Bourgeois, N. Hao, H. Wang, D. Zhao, P. A. Webley, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 10101–10105.
- [37] D. Ishii, T. Nagashima, M. Udatsu, R.-D. Sun, Y. Ishikawa, S. Kawasaki, M. Yamada, T. Iyoda, M. Nakagawa, *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 2152–2158.
- [38] P. Gao, C. Zhan, M. Liu, *Langmuir* **2006**, 22, 775–779.
- [39] P. Qiu, C. Mao, *ACS Nano* **2010**, 4, 1573–1579.
- [40] T. Wang, R. Zheng, X. Hu, L. Zhang, S. Dong, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 14179–14185.
- [41] J. T. Korhonen, P. Hiekkataipale, J. Malm, M. Karppinen, O. Ikkala, R. H. A. Ras, *ACS Nano* **2011**, 5, 1967–1974.
- [42] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 5770–5805.
- [43] H. He, W. Cai, Y. Lin, Z. Dai, *Langmuir* **2011**, 27, 1551–1555.
- [44] W. Jia, Y. Wang, J. Basu, T. Strout, C. B. Carter, A. Gokirmak, Y. Lei, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 19525–19530.
- [45] H. Wu, D. Lin, W. Pan, *Langmuir* **2010**, 26, 6865–6868.
- [46] F. Ochanda, W. E. Jones, *Langmuir* **2007**, 23, 795–801.
- [47] L. Zhang, X. Gong, Y. Bao, Y. Zhao, M. Xi, C. Jiang, H. Fong, *Langmuir* **2012**, 38, 14433–14440.
- [48] F. Ochanda, W. E. Jones, *Langmuir* **2005**, 21, 10791–10796.
- [49] B. Guo, G. Han, M. Li, S. Zhao, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 3228–3233.
- [50] C.-C. Han, M.-Y. Bai, J.-T. Lee, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 4260–4268.
- [51] H. Zhang, X. Zou, J. Liang, X. Ma, Z. Tang, J. Sun, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 124, 3363–3371.
- [52] F. Li, X. Yao, Z. Wang, W. Xing, W. Jin, J. Huang, Y. Wang, *Nano Letters* **2012**, 12, 5033–5038.
- [53] Y.-C. Pu, J. R. Hwu, W.-C. Su, D.-B. Shieh, Y. Tzang, C.-S. Yeh, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 11606–11611.
- [54] H.-W. Liang, W.-J. Zhang, Y.-N. Ma, X. Cao, Q.-F. Guan, W.-P. Xu, S.-H. Yu, *ACS Nano* **2011**, 5, 8148–8161.
- [55] M. L. Gorzny, A. S. Walton, S. D. Evans, *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 1295–1300.
- [56] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *Chemical Reviews* **2011**, 111, 3736–3827.
- [57] M. T. Kumara, B. C. Tripp, S. Muralidharan, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 2056–2064.
- [58] Y. Sun, Y. Xia, *Advanced Materials* **2004**, 16, 264–268.
- [59] Y. Bi, G. Lu, *Nanotechnology* **2008**, 19, 275306.
- [60] J. C. S. Costa, P. Corio, P. H. C. Camargo, *RSC Advances* **2012**, 2, 9801–9804.
- [61] Y. Lu, W. Chen, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 21190–21200.
- [62] Y. Bi, G. Lu, *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, 45–49.
- [63] Z. Chen, M. Waje, W. Li, Y. Yan, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 4060–4063.
- [64] S. M. Alia, K. O. Jensen, B. S. Pivovar, Y. Yan, *ACS Catalysis* **2012**, 2, 858–863.
- [65] X. Gu, X. Cong, Y. Ding, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 841–846.
- [66] N. R. Sieb, N.-C. Wu, E. Majidi, R. Kukreja, N. R. Branda, B. D. Gates, *ACS Nano* **2009**, 3, 1365–1372.
- [67] C. Liusman, S. Li, X. Chen, W. Wei, H. Zhang, G. C. Schatz, F. Boey, C. A. Mirkin, *ACS Nano* **2010**, 4, 7676–7682.
- [68] Y. Bi, G. Lu, *Chemical Communications* **2008**, 6402–6404.
- [69] B. Mayers, X. Jiang, D. Sunderland, B. Cattle, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 13364–13365.
- [70] S. Guo, S. Dong, E. Wang, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 4797–4802.

-
- [71] H.-W. Liang, X. Cao, F. Zhou, C.-H. Cui, W.-J. Zhang, S.-H. Yu, *Advanced Materials* **2011**, 23, 1467–1471.
- [72] Y. W. Lee, M. A. Lim, S. W. Kang, I. Park, S. W. Han, *Chemical Communications* **2011**, 47, 6299–6301.
- [73] M. A. Lim, D. H. Kim, C.-O. Park, Y. W. Lee, S. W. Han, Z. Li, R. S. Williams, I. Park, *ACS Nano* **2012**, 6, 598–608.
- [74] B.-S. Choi, Y. W. Lee, S. W. Kang, J. W. Hong, J. Kim, I. Park, S. W. Han, *ACS Nano* **2012**, 6, 5659–5667.
- [75] H. W. Kim, J. W. Lee, M. A. Kebede, H. S. Kim, B. Srinivasa, M. H. Kong, C. Lee, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2008**, 8, 5715–5719.
- [76] J. C. Hulteen, C. R. Martin, *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7, 1075–1087.
- [77] C. R. Martin, *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1739–1746.
- [78] E. Ferain, R. Legras, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2003**, 208, 115–122.
- [79] S. Shingubara, *Journal of Nanoparticle Research* **2003**, 5, 17–30.
- [80] Z. Su, W. Zhou, *Advanced Materials* **2008**, 20, 1–5.
- [81] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *Journal of Physics D: Applied Physics* **1992**, 25, 1258–1263.
- [82] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Applied Physics Letters* **1998**, 72, 1173–1175.
- [83] G. K. Singh, A. A. Golovin, I. S. Aranson, *Physical Review B* **2006**, 73, 205422.
- [84] H. A. El-Sayed, V. I. Birss, *Nano Letters* **2009**, 9, 1350–1355.
- [85] B. Pandey, P. S. Thapa, D. A. Higgins, T. Ito, *Langmuir* **2012**, 28, 13705–13711.
- [86] C. T. Sousa, A. Apolinario, D. C. Leitao, A. M. Pereira, J. Ventura, J. P. Araujo, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 3110–3116.
- [87] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nature Materials* **2006**, 5, 741–747.
- [88] J. Martin, M. Martin-Gonzalez, A. del Campo, J. J. Reinoso, J. F. Fernandez, *Nanotechnology* **2012**, 23, 385305.
- [89] L. Liu, S. Park, *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 1456–1460.
- [90] Y. Zhao, Y.-G. Guo, Y.-L. Zhang, K. Jiao, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, 6, 1766–1768.
- [91] D. M. Davis, E. J. Podlaha, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, 8, D1–D4.
- [92] X. Zhang, H. Wang, L. Bourgeois, R. Pan, D. Zhao, P. A. Webley, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 463–467.
- [93] C.-L. Cheng, J.-S. Lin, Y.-F. Chen, *Materials Letters* **2008**, 62, 1666–1669.
- [94] H. Cao, L. Wang, Y. Qiu, Q. Wu, G. Wang, L. Zhang, X. Liu, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1500–1504.
- [95] M. P. Proenca, C. T. Sousa, J. Ventura, M. Vazquez, J. P. Araujo, *Nanoscale Research Letters* **2012**, 7, 280.
- [96] F. Tao, M. Guan, Y. Jiang, J. Zhu, Z. Xu, Z. Xue, *Advanced Materials* **2006**, 18, 2161–2164.
- [97] W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, U. Gösele, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 6050–6054.
- [98] L. Liu, W. Zhou, S. Xie, L. Song, S. Luo, D. Liu, J. Shen, Z. Zhang, Y. Xiang, W. Ma, Y. Ren, C. Wang, G. Wang, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 2256–2261.
- [99] H.-W. Wang, C.-F. Shieh, H.-Y. Chen, W.-C. Shiu, B. Russo, G. Cao, *Nanotechnology* **2006**, 17, 2689–2694.
- [100] L. Philippe, J. Michler, *Small* **2008**, 4, 904–907.
- [101] Q. Wang, G. Wang, X. Han, X. Wang, J. G. Hou, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 23326–23329.
- [102] C. Huang, J. Jiang, M. Lu, L. Sun, E. I. Meletis, Y. Hao, *Nano Letters* **2009**, 9, 4297–4301.
- [103] C.-H. Cui, H.-H. Li, S.-H. Yu, *Chemical Communications* **2010**, 46, 940–942.
- [104] C.-H. Cui, H.-H. Li, S.-H. Yu, *Chemical Science* **2011**, 2, 1611–1614.
- [105] C.-H. Cui, H.-H. Li, X.-J. Liu, M.-R. Gao, S.-H. Yu, *ACS Catalysis* **2012**, 2, 916–924.
- [106] C.-H. Cui, H.-H. Li, J.-W. Yu, M.-R. Gao, S.-H. Yu, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 9149–9152.
- [107] M. Lahav, E. A. Weiss, Q. Xu, G. M. Whitesides, *Nano Letters* **2006**, 6, 2166–2171.
- [108] J. McPhillips, A. Murphy, M. P. Jonsson, W. R. Hendren, R. Atkinson, F. Höök, A. V. Zayats, R. J. Pollard, *ACS Nano* **2010**, 4, 2210–2216.
- [109] T.-Y. Shin, S.-H. Yoo, S. Park, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 5682–5686.

- [110] C. Mu, Y. Yu, R. Wang, K. Wu, D. Xu, G. Guo, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1550–1553.
- [111] C. R. Bridges, P. M. DiCarmine, D. S. Seferos, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 963–965.
- [112] P. Kohli, J. E. Wharton, O. Braide, C. R. Martin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2004**, *4*, 605–610.
- [113] S.-H. Zhang, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, X. Xu, J. Xiang, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chemical Communications* **2004**, 1106–1107.
- [114] N. Li, X. Li, X. Yin, W. Wang, S. Qiu, *Solid State Communications* **2004**, *132*, 841–844.
- [115] W. Wang, N. Li, X. Li, W. Geng, S. Qiu, *Materials Research Bulletin* **2006**, *41*, 1417–1423.
- [116] H. Lu, K. Yan, J. Yan, J. Wang, B. Huang, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *110*, 136–139.
- [117] M. A. Elmoula, E. Panaitescu, M. Phan, D. Yin, C. Richter, L. H. Lewis, L. Menon, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 4483–4487.
- [118] A. Honciuc, M. Laurin, S. Albu, M. Sobota, P. Schmuki, J. Libuda, *Langmuir* **2010**, *26*, 14014–14023.
- [119] M. Steinhart, Z. Jia, A. K. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 706–709.
- [120] M. Lee, S. Hong, D. Kim, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 043120.
- [121] T. A. Crowley, B. Daly, M. A. Morris, D. Erts, O. Kazakova, J. J. Boland, B. Wu, J. D. Holmes, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2408–2413.
- [122] T. a. Hanaoka, H.-P. Kormann, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 807–812.
- [123] T. Sehayek, M. Lahav, R. Popovitz-Biro, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 3743–3748.
- [124] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, H.-M. Zhang, H.-P. Liang, L.-J. Wan, C.-L. Bai, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 746–750.
- [125] Z. Hua, S. Yang, H. Huang, L. Lv, M. Lu, B. Gu, Y. Du, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5106–5110.
- [126] C. J. Brumlik, V. P. Menon, C. R. Martin, *Journal of Materials Research* **1994**, *9*, 1174–1183.
- [127] M. Wirtz, C. R. Martin, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 455–458.
- [128] C. R. Martin, M. Nishizawa, K. Jirage, M. Kang, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1925–1934.
- [129] S. B. Lee, C. R. Martin, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11850–11851.
- [130] S. Yu, S. B. Lee, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 1239–1244.
- [131] J. C. Hulteen, K. B. Jirage, C. R. Martin, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6603–6604.
- [132] K. B. Jirage, J. C. Hulteen, C. R. Martin, *Science* **1997**, *278*, 655–658.
- [133] S. B. Lee, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 768–775.
- [134] S. Yu, S. B. Lee, M. Kang, C. R. Martin, *Nano Letters* **2001**, *1*, 495–498.
- [135] K. B. Jirage, J. C. Hulteen, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 4913–4918.
- [136] V. P. Menon, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 1920–1928.
- [137] Y. Kobayashi, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 3665–3672.
- [138] P. Ugo, L. M. Moretto, S. Bellomi, V. P. Menon, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **1996**, *68*, 4160–4165.
- [139] Z. Siwy, L. Trofin, P. Kohli, L. A. Baker, C. Trautmann, C. R. Martin, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5000–5001.
- [140] P. Kohli, C. C. Harrell, Z. Cao, R. Gasparac, W. Tan, C. R. Martin, *Science* **2004**, *305*, 984–986.
- [141] P. Scopece, L. A. Baker, P. Ugo, C. R. Martin, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3951–3956.
- [142] M. Delvaux, A. Walcarius, S. Demoustier-Champagne, *Analytica Chimica Acta* **2004**, *525*, 221–230.
- [143] A. Curulli, F. Valentini, G. Padeletti, A. Cusma, G. M. Ingo, S. Kaciulis, D. Caschera, G. Palleschi, *Sensors and Actuators B* **2005**, *111–112*, 526–531.
- [144] S. Demoustier-Champagne, M. Delvaux, *Materials Science and Engineering C* **2001**, *15*, 269–271.
- [145] Y. XiaoHai, W. YingBen, W. Qing, W. KeMin, W. ShengFeng, *Chinese Science Bulletin* **2008**, *53*, 727–732.
- [146] A. Piruska, S. Branagan, D. M. Crokek, J. V. Sweedler, P. W. Bohn, *Lab on a Chip* **2008**, *8*, 1625–1631.

- [147] M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim, J. A. Dumesic, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 1140–1142.
- [148] W. B. Kim, T. Voith, G. J. Rodriguez-Rivera, J. A. Dumesic, *Science* **2004**, 305, 1280–1283.
- [149] L. Velleman, J. G. Shapter, D. Losic, *Journal of Membrane Science* **2009**, 328, 121–126.
- [150] M. Davenport, K. Healy, Z. S. Siwy, *Nanotechnology* **2011**, 22, 155301.
- [151] S. Yu, U. Welp, L. Z. Hua, A. Rydh, W. K. Kwok, H. H. Wang, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 3445–3450.
- [152] E. M. Zahran, D. Bhattacharyya, L. G. Bachas, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 10454–10462.
- [153] I. Enculescu, M. Sima, M. Enculescu, E. Matei, M. E. T. Molarcs, T. Cornelius, *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications* **2008**, 2, 133–136.
- [154] B. Bercu, I. Enculescu, R. Spohr, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2004**, 225, 497–502.
- [155] X.-F. Han, S. Shamaila, R. Sharif, J.-Y. Chen, H.-R. Liu, D.-P. Liu, *Advanced Materials* **2009**, 21, 4619–4624.
- [156] F. Xu, J. E. Wharton, C. R. Martin, *Small* **2007**, 3, 1718–1722.
- [157] A.-H. Lu, F. Schüth, *Advanced Materials* **2006**, 18, 1793–1805.
- [158] L. Bois, F. Chassagneux, C. Desroches, Y. Battie, N. Destouches, N. Gilon, S. Parola, O. Stephan, *Langmuir* **2010**, 26, 8729–8736.
- [159] N. Petkov, N. Stock, T. Bein, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 10737–10743.
- [160] Z. Zhang, S. Dai, D. A. Blom, J. Shen, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 965–968.
- [161] Y. Wu, T. Livneh, Y. X. Zhang, G. Cheng, J. Wang, J. Tang, M. Moskovits, G. D. Stucky, *Nano Letters* **2004**, 4, 2337–2342.
- [162] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, *Nuclear tracks in solids - principles & applications*, University of California Press (Berkeley and Los Angeles, California), **1975**.
- [163] C. A. Pasternak, G. M. Alder, P. Y. Apel, C. L. Bashford, D. T. Edmonds, Y. E. Korchev, A. A. Lev, G. Lowe, M. Milovanovich, C. W. Pitt, T. K. Rostovtseva, N. I. Zhitariuk, *Radiation Measurements* **1995**, 25, 675–683.
- [164] Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Jin, J. Liu, M. Hou, Q. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2003**, 209, 188–193.
- [165] E. Ferain, R. Legras, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1993**, 82, 539–548.
- [166] D. H. Francisco, L. Vanni, O. A. Bernaola, G. S. Martin, A. Filevich, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2004**, 218, 461–465.
- [167] M. T. Bryk, A. F. Kobets, A. Kryshtal, I. V. Vorobyova, B. V. Zajtsev, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2006**, 251, 419–424.
- [168] S. Karim, W. Ensinger, S. A. Mujahid, K. Maaz, E. U. Khan, *Radiation Measurements* **2009**, 44, 779–782.
- [169] H. Mukaibo, L. P. Horne, D. Park, C. R. Martin, *Small* **2009**, 5, 2474–2479.
- [170] E. Ferain, R. Legras, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1997**, 131, 97–102.
- [171] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small* **2008**, 4, 310–325.
- [172] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 60–103.
- [173] X. Yin, L. Hong, B.-H. Chen, T.-M. Ko, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 262, 89–96.
- [174] M. G. Evans, M. Polanyi, *Transactions of the Faraday Society* **1938**, 34, 11–24.
- [175] K. P. Pernstich, M. Schenker, F. Weibel, A. Rossi, W. R. Caseri, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2010**, 2, 639–643.
- [176] M. Ramasubramanian, B. N. Popov, R. E. White, K. S. Chen, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 111–116.
- [177] C. D. Iacovangelo, K. P. Zarnoch, *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, 138, 983–988.
- [178] I. Ohno, *Surface Technology* **1976**, 4, 515–520.
- [179] I. Ohno, O. Wakabayashi, S. Haruyama, *Journal of the Electrochemical Society* **1985**, 132, 2323–2330.
- [180] J. E. A. M. V. D. Meerakker, *Journal of Applied Electrochemistry* **1981**, 11, 395–400.

- [181] Y. Ohtani, A. Horiuchi, A. Yamaguchi, K. Oyaizu, M. Yuasa, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153*, C63–C66.
- [182] K. Kim, H. B. Lee, H. K. Park, K. S. Shin, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *318*, 195–201.
- [183] S. Hrapovic, Y. Liu, G. Enright, F. Bensebaa, J. H. T. Luong, *Langmuir* **2003**, *19*, 3958–3965.
- [184] R. Pauliukaite, G. Stalnionis, Z. Jusys, A. Vaskelis, *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, *36*, 1261–1269.
- [185] J. E. A. M. van den Meerakker, J. W. G. de Bakker, *Journal of Applied Electrochemistry* **1990**, *20*, 85–90.
- [186] Z.-J. Wu, S.-H. Ge, M.-H. Zhang, W. Li, S.-C. Mu, K.-Y. Tao, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 8587–8593.
- [187] T. Asher, A. Inberg, E. Glickman, N. Fishelson, Y. Shacham-Diamand, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 6053–6057.
- [188] A. Garcia, J. Polesel-Maris, P. Viel, S. Palacin, T. Berthelot, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2096–2102.
- [189] P. C. Hidber, P. F. Nealy, W. Helbig, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, *12*, 5209–5215.
- [190] E. Norkus, A. Vaskelis, J. Jaciauskiene, I. Stalnioniene, G. Stalnionis, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 3495–3499.
- [191] S. Arai, Y. Imoto, Y. Suzuki, M. Endo, *Carbon* **2011**, *49*, 1484–1490.
- [192] S. Arai, M. Kobayashi, T. Yamamoto, M. Endo, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2010**, *13*, D94–D96.
- [193] S.-N. Bak, K.-H. Kim, C.-W. Lee, K.-B. Kim, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1984–1990.
- [194] M. Z. Figueroa-Torres, L. D. la torre Saenz, C. D. Rios, R. Torres-Sanchez, A. Aguilar-Elguezabal, *Topics in Catalysis* **2011**, *54*, 568–571.
- [195] S. S. Djokic, *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, 2358–2363.
- [196] I. A. Abu-Isa, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1973**, *2*, 29–65.
- [197] G. G. Jang, M. E. Hawkrigge, D. K. Roper, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 21942–21953.
- [198] S. Okada, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Catalysis Today* **2012**, *185*, 109–112.
- [199] Z. Zhang, C. Shao, P. Zou, P. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, X. Li, C. Wang, Y. Liu, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3906–3908.
- [200] N. Bicak, S. Sungur, N. Tan, F. Bensebaa, Y. Deslandes, *Journal of Polymer Science A* **2002**, *40*, 748–754.
- [201] A. Viehbeck, C. A. Kovac, S. L. Buchwalter, M. J. Goldberg, S. L. Tisdale, *Metallization of Polymers*, ACS Symposium Series Vol. 440, American Chemical Society (Washington, DC), **1990**.
- [202] R. C. Haushalter, L. J. Krause, *Thin Solid Films* **1983**, *102*, 161–171.
- [203] W.-P. Dow, G.-L. Liao, S.-E. Huang, S.-W. Chen, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3600–3609.
- [204] Y. Li, Q. Lu, X. Qian, Z. Zhu, J. Yin, *Applied Surface Science* **2004**, *233*, 299–306.
- [205] X. Tang, J. Wang, C. Wang, B. Shen, *Surface and Coatings Technology* **2011**, *206*, 1382–1388.
- [206] J. H. Byeon, J. Hwang, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2009**, *1*, 261–265.
- [207] M. Barbic, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Journal of Applied Physics* **2002**, *91*, 9341–9345.
- [208] S. M. Choi, J. H. Kim, J. Y. Jung, E. Y. Yoon, W. B. Kim, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 5804–5811.
- [209] V. R. Nagarajan, P. R. Kharel, S. K. Putatunda, G. Lawes, *Materials Science and Engineering B* **2008**, *151*, 191–194.
- [210] N. Koura, H. Nagase, A. Sato, S. Kumakura, K. Takeuchi, K. Ui, T. Tsuda, C. K. Loong, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*, D155–D157.
- [211] A. Cabanas, D. P. Long, J. J. Watkins, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 2028–2033.
- [212] Q. Zheng, F. Dierre, M. Ayoub, J. Crocco, H. Bensalah, V. Corregidor, E. Alves, R. Fernandez-Ruiz, J. M. Perez, E. Diguez, *Crystal Research and Technology* **2011**, *46*, 1131–1136.
- [213] F. Muench, MA thesis, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg (Titel: Optimierung der redoxchemischen Synthese von Gold-Nanoröhren in ionenspurgeätztem Polycarbonat-Templat), **2008**.
- [214] G. Hodes, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 639–655.
- [215] M. Haruta, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1911–1913.
- [216] L.-X. Ding, A.-L. Wang, G.-R. Li, Z.-Q. Liu, W.-X. Zhao, C.-Y. Su, Y.-X. Tong, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5730–5733.

- [217] X. Zhang, D. Dong, D. Li, T. Williams, H. Wang, P. A. Webley, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 190–193.
- [218] X. Zhang, D. Li, D. Dong, H. Wang, P. A. Webley, *Materials Letters* **2010**, *64*, 1169–1172.
- [219] U. B. Demirci, *Journal of Power Sources* **2007**, *173*, 11–18.
- [220] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 3431–3450.
- [221] E. Antolini, J. Perez, *Journal of Material Science* **2011**, *46*, 4435–4457.
- [222] L. Liu, S.-H. Yoo, S. Park, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 2681–2684.
- [223] H. Xu, L. Zeng, S. Xing, G. Shi, J. Chen, Y. Xian, L. Jin, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1893–1896.
- [224] R. Aroca, *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd. (Chichester), **2006**.
- [225] S. E. Hunyadi, C. J. Murphy, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3929–3935.
- [226] S. Cherevko, N. Kulyk, J. Fu, C.-H. Chung, *Sensors and Actuators B* **2009**, *136*, 388–391.
- [227] C. R. Sides, C. R. Martin, *Electrochemistry at the Nanoscale (Chapter: Deposition into Templates)*, (Eds.: P. Schmuki, S. Virtanen), Springer Science+Business Media (New York), **2009**.
- [228] W. Guo, H. Xia, F. Xia, X. Hou, L. Cao, L. Wang, J. Xue, G. Zhang, Y. Song, D. Zhu, Y. Wang, L. Jiang, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 859–864.
- [229] A. Piruska, S. P. Branagan, A. B. Minnis, Z. Wang, D. M. Cropek, J. V. Sweedler, P. W. Bohn, *Lab on a Chip* **2010**, *10*, 1237–1244.
- [230] W. Sparreboom, A. van den Berg, J. C. T. Eijkel, *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 713–720.
- [231] W. Gao, S. Sattayasamitsathit, J. Orozco, J. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11862–11864.
- [232] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. S. White, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4463–4492.
- [233] E. Ferain, R. Legras, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1994**, *84*, 331–336.
- [234] *Comprehensive Inorganic Chemistry*, (Ed.: A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon Press (Oxford), **1973**.
- [235] *Hollemann-Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, (Ed.: N. Wiberg), Walter de Gruyter (Berlin), **1995 (101. Auflage)**.
- [236] A. W. Addison, R. D. Gillard, D. H. Vaughan, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **1973**, *11*, 1187–1193.
- [237] L. Martin, M. Lavine, S. T. Balke, *Journal of Liquid Chromatography* **1992**, *15*, 1817–1830.
- [238] S. Murali, T. Xu, B. D. Marshall, M. J. Kayatin, K. Pizarro, V. K. Radhakrishnan, D. Nepal, V. A. Davis, *Langmuir* **2010**, *26*, 11176–11183.
- [239] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers (Dordrecht), **2004**.
- [240] F. Muench, M. Oezaslan, T. Seidl, S. Lauterbach, P. Strasser, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2011**, *105*, 847–854.
- [241] F. Muench, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2012**, *10*, 578–584.
- [242] Y. Kobayashi, V. Salgueirino-Maceira, L. M. Liz-Marzan, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 1630–1633.
- [243] O. M. Magnussen, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 679–725.
- [244] C. Brechignac, P. Houdy, M. Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer Verlag (Berlin), **2007**.
- [245] P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 788–800.
- [246] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, Collier-Macmillan (London), **1971 (4. Auflage)**.
- [247] P. Mulvaney, T. Linnert, A. Henglein, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 7843–7846.
- [248] *Handbook of Chemistry and Physics*, (Ed.: D. R. Lide), CRC Press (Boca Raton), **2003-2004 (84. Auflage)**.
- [249] S. Lindroos, T. Ruuskanen, M. Ritala, M. Leskelä, *Thin Solid Films* **2004**, *460*, 36–40.
- [250] M. R. Guilherme, A. V. Reis, A. T. Paulino, T. A. Moia, L. H. C. Mattoso, E. B. Tambourgi, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *117*, 3146–3154.

- [251] E. Hariprasad, T. P. Radhakrishnan, *Chemistry - A European Journal* **2010**, 16, 14378–14384.
- [252] Technische Information zu Makrolon, tech. rep., Bayer MaterialScience, Datei-Nr. KU28057-0409 de, **2004-09-28**.
- [253] FT-IR condensed phase, tech. rep., www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR002011.PDF, **2012-02-29**.
- [254] J. Zhang, Y. Zhao, D. L. Akins, J. W. Lee, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 8386–8392.
- [255] S. G. Jang, D.-G. Choi, C.-J. Heo, S. Y. Lee, S.-M. Yang, *Advanced Materials* **2008**, 20, 4862–4867.
- [256] A. Klok, F. von Stetten, R. Zengerle, S. Kerzenmacher, *Advanced Materials* **2011**, 23, 4976–5008.
- [257] S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, R. Li, M. Cai, X. Sun, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 442–446.
- [258] Y. Li, C. Li, S. O. Cho, G. Duan, W. Cai, *Langmuir* **2007**, 23, 9802–9807.
- [259] M. A. Raza, E. S. Kooij, A. van Silfhout, H. J. W. Zandvliet, B. Poelsema, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 385, 73–80.
- [260] N. Bicak, B. Karagoz, *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, 1581–1587.
- [261] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 12020–12029.
- [262] E. Keceli, S. Özkaz, *Journal of Molecular Catalysis A* **2008**, 286, 87–91.
- [263] B. T. Heaton, C. Jacob, P. Page, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 154, 193–229.
- [264] Y. D. Li, L. Q. Li, H. W. Liao, H. R. Wang, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 2675–2677.
- [265] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, L. M. Rossi, *Applied Catalysis A* **2008**, 338, 52–57.
- [266] B. R. Sathe, B. K. Balan, V. K. Pillai, *Energy and Environmental Science* **2011**, 4, 1029–1036.
- [267] V. K. Kanuru, S. M. Humphrey, J. M. W. Kyffin, D. A. Jefferson, J. W. Burton, M. Armbruster, R. M. Lambert, *Dalton Transactions* **2009**, 7602–7605.
- [268] H. Beyer, K. Köhler, *Applied Catalysis B* **2010**, 96, 110–116.
- [269] F. Muench, C. Neetzel, S. Kaserer, J. Brötz, J.-C. Jaud, Z. Zhao-Karger, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth, W. Ensinger, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 12784.
- [270] K. M. C. Davis, C. F. Sayer, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1972**, 68, 1884–1889.
- [271] R. D. Gillard, J. A. Osborne, G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society* **1965**, 1951–1965.
- [272] D. J. Baker, R. D. Gillard, *Chemical Communications* **1967**, 520–521.
- [273] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter (Berlin), **2003 (3. Auflage)**.
- [274] S. Chandra, K. S. Lokesh, A. Nicolai, H. Lang, *Analytica Chimica Acta* **2009**, 632, 63–68.
- [275] W. Chen, S. Cai, Q.-Q. Ren, W. Wen, Y.-D. Zhao, *Analyst* **2012**, 137, 49–58.
- [276] J. Huang, D. Wang, H. Hou, T. You, *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 441–448.
- [277] M. Rajkumar, S. Thiagarajan, S.-M. Chen, *Journal of Applied Electrochemistry* **2011**, 41, 663–668.
- [278] Y. Lu, Y. Wang, W. Chen, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 3033–3038.
- [279] A. J. Bicchi, R. E. Schaak, *ACS Nano* **2011**, 5, 8089–8099.
- [280] G. Ertl, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1980**, 21, 201–223.
- [281] B. Chen, U. Dingerdissen, J. G. E. Krauter, H. G. J. L. Rotgerink, K. Möbius, D. J. Ostgard, P. Panster, T. H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, *Applied Catalysis A* **2005**, 280, 17–46.
- [282] B. Filanovsky, E. Granot, R. Dirawi, I. Presman, I. Kuras, F. Patolsky, *Nano Letters* **2011**, 11, 1727–1732.
- [283] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Lauenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, 333, 1733–1736.
- [284] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1971**, 31, 39–49.
- [285] K. L. Nagashree, M. F. Ahmed, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, 14, 2307–2320.
- [286] C. Xu, Y. Hu, J. Rong, S. P. Jiang, Y. Liu, *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 2009–2012.
- [287] Z. Liu, Z. Li, F. Wang, J. Liu, J. Ji, J. Wang, W. Wang, S. Qin, L. Zhang, *Materials Letters* **2011**, 65, 3396–3398.
- [288] N. R. Stradiotto, K. E. Toghill, L. Xiao, A. Moshar, R. G. Compton, *Electroanalysis* **2009**, 21, 2627–2633.

- [289] G.-P. Jin, Y.-F. Ding, P.-P. Zheng, *Journal of Power Sources* **2007**, *166*, 80–86.
- [290] Y. Liu, H. Teng, H. Hou, T. You, *Biosensors & Bioelectronics* **2009**, *24*, 3329–3334.
- [291] M. Hasan, S. B. Newcomb, J. F. Rohan, K. M. Razeeb, *Journal of Power Sources* **2012**, *218*, 148–156.
- [292] J. F. Rohan, D. P. Casey, B. M. Ahern, F. M. F. Rhen, S. Roy, D. Fleming, S. E. Lawrence, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1419–1422.
- [293] P. Steinmetz, S. Alperine, A. Friant-Costantini, P. Josso, *Surface and Coatings Technology* **1990**, *43/44*, 500–510.
- [294] F. Muench, M. Oezaslan, M. Rauber, S. Kaserer, A. Fuchs, E. Mankel, J. Brötz, P. Strasser, C. Roth, W. Ensinger, *Journal of Power Sources* **2013**, *222*, 243–252.
- [295] G. Wen, Z. X. Guo, C. K. L. Davies, *Scripta Materialia* **2000**, *43*, 307–311.
- [296] S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201*, 2166–2173.
- [297] W. Xing, S. Qiao, X. Wu, X. Gao, J. Zhou, S. Zhou, S. B. Hartono, D. Hulicova-Jurcakova, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 4123–4127.
- [298] K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy, N. Winograd, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1974**, *5*, 351–367.
- [299] J.-H. Shen, Y.-W. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A* **2007**, *273*, 265–276.
- [300] Y. N. Bekish, T. V. Gaevskaya, L. S. Tsybulskaya, G.-Y. Lee, M. Kim, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2010**, *46*, 325–331.
- [301] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc. (Eden Prairie, Minnesota), **1995**.
- [302] A. G. Pshenichnikov, L. A. Burkal'tseva, Z. I. Kudryavtseva, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4143–4150.
- [303] P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. de Guibert, *Journal of Power Sources* **1982**, *8*, 229–255.
- [304] M. A. Sattar, B. E. Conway, *Electrochimica Acta* **1969**, *14*, 695–710.
- [305] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 3181–3188.
- [306] X. k. Tian, X. y. Zhao, L. d. Zhang, C. Yang, Z. b. Pi, S. x. Zhang, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 215711.
- [307] P. K. Shen, Z. Yan, H. Meng, M. Wu, G. Cui, R. Wang, L. Wang, K. Si, H. Fu, *RSC Advances* **2011**, *1*, 191–198.
- [308] B. Singh, F. Laffir, C. Dickinson, T. McCormac, E. Dempsey, *Electroanalysis* **2011**, *23*, 79–89.
- [309] T. Kessler, A. C. Luna, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1994**, *185*, 79–90.
- [310] J. Liu, H. Zhou, Q. Wang, F. Zeng, Y. Kuang, *Journal of Material Science* **2012**, *47*, 2188–2194.
- [311] N. Suleimanov, S. Khantimerov, E. Kukovitsky, V. Matukhin, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, *12*, 1021–1023.
- [312] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle - Mit Atomaufbau, Molekülgeometrie und Bindungstheorie*, Walter de Gruyter (Berlin), **1998 (2. Auflage)**.
- [313] E. Kikuchi, *Catalysis Today* **2000**, *56*, 97–101.
- [314] S. Kim, M. Kim, W. Y. Lee, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7642–7643.
- [315] S. Ko, J. Jang, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7564–7567.
- [316] E. Antolini, *Energy and Environmental Science* **2009**, *2*, 915–931.
- [317] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5398–5401.
- [318] D. B. Burckel, C. M. Washburn, A. K. Raub, S. R. J. Brueck, D. R. Wheeler, S. M. Brozik, R. Polsky, *Small* **2009**, *5*, 2792–2796.
- [319] D. I. Gittins, F. Caruso, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 3001–3004.
- [320] K. A. Flanagan, J. A. Sullivan, H. Müller-Bunz, *Langmuir* **2007**, *23*, 1555–1563.
- [321] B. C. Barlow, I. J. Burgess, *Langmuir* **2007**, *23*, 1555–1563.
- [322] V. J. Gandubert, R. B. Lennox, *Langmuir* **2005**, *21*, 6532–6539.
- [323] S. Rucareanu, V. J. Gandubert, R. B. Lennox, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4674–4680.

- [324] J. P. Vivek, I. J. Burgess, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 2874–2880.
- [325] M. Kaplun, M. Sandström, D. Boström, A. Shchukarev, P. Persson, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 527–534.
- [326] G. Zhao, H. Lin, P. Yu, H. Sun, S. Zhu, X. Su, Y. Chen, *Journal of Inorganic Biochemistry* **1999**, *73*, 145–149.
- [327] J. Y. Lee, J. Yang, T. C. Deivaraj, H.-P. Too, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *268*, 77–80.
- [328] L.-M. Ang, T. S. A. Hor, G.-Q. Xu, C. h. Tung, S. Zhao, J. L. S. Wang, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2115–2118.
- [329] Q. Li, M. Shao, S. Zhang, X. Liu, G. Li, K. Jiang, Y. Qian, *Journal of Crystal Growth* **2002**, *243*, 327–330.
- [330] K. Esumi, R. Isono, T. Yoshimura, *Langmuir* **2004**, *20*, 237–243.
- [331] A. Yu, Z. Liang, J. Cho, F. Caruso, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1203–1207.
- [332] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8814–8820.
- [333] J. Lee, J. C. Park, H. Song, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1523–1528.
- [334] S. Jana, S. K. Ghosh, S. Nath, S. Pande, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, T. Endo, T. Pal, *Applied Catalysis A* **2006**, *313*, 41–48.
- [335] S. Harish, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, V. Yegnaraman, *Catalysis Letters* **2009**, *128*, 197–202.
- [336] Y. Chi, Q. Yuan, Y. Li, J. Tu, L. Zhao, N. Li, X. Li, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *383*, 96–102.
- [337] Y. Xue, X. Lu, X. Bian, J. Lei, C. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *379*, 89–93.
- [338] K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, *Journal of Molecular Catalysis A* **2009**, *298*, 7–11.
- [339] C. G. Frost, L. Mutton, *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1687–1703.
- [340] A. T. Carvalho, R. R. Lima, L. M. Silva, E. W. Simoes, M. L. P. Silva, *Sensors and Actuators B* **2009**, *137*, 393–402.
- [341] E. D. Goulch, K. A. Shaikh, K. Ryu, J. Chen, J. Engel, C. Liu, *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 3629–3631.
- [342] F. C. A. Heuck, U. Staufer, *Journal of Microelectromechanical Systems* **2011**, *20*, 451–459.
- [343] A. M. Tafesh, J. Weiguny, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2035–2052.
- [344] Y. Gao, X. Ding, Z. Zheng, X. Cheng, Y. Peng, *Chemical Communications* **2007**, 3720–3722.
- [345] Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, M. Dreschler, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 1062–1069.
- [346] K. D. Beard, D. Borrelli, A. M. Cramer, D. Blom, J. W. V. Zee, J. R. Monnier, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2841–2853.
- [347] A. Iles, M. Habgood, A. J. de Mello, R. C. R. Wootton, *Catalysis Letters* **2007**, *114*, 71–74.
- [348] S. Sun, D. Yang, D. Villers, G. Zhang, E. Sacher, J.-P. Dodelet, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 571–574.
- [349] S. Du, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 289–292.
- [350] F. Muench, S. Kaserer, U. Kunz, I. Svoboda, J. Brötz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, C. Roth, W. Ensinger, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6286–6291.
- [351] L. D. Burke, K. J. O'Dwyer, *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1937–1945.
- [352] S. Sato, *Acta Crystallographica Section C: Structure Communications* **1990**, *46*, 1107–1108.
- [353] C. Roth, N. Benker, R. Theissmann, R. J. Nichols, D. J. Schiffrin, *Langmuir* **2008**, *24*, 2191–2199.
- [354] S. H. Bonilla, C. F. Zinola, J. Rodriguez, V. Diaz, M. Ohanian, S. Martinez, B. F. Giannetti, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *288*, 377–386.
- [355] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* **1997**, *13*, 5974–5978.
- [356] C. Roth, N. Martz, H. Fuess, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 315–319.
- [357] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn, *Nature Materials* **2008**, *7*, 333–338.
- [358] C. Roth, N. Martz, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy, H. Fuess, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*, E433–E439.
- [359] L. Wang, Y. Yamauchi, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 3562–3569.
- [360] A. N. Gavrilov, E. R. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, S. V. Cherepanova, G. A. Tsirlina, V. N. Parmon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 5476–5489.
- [361] P. Waszczuk, J. Solla-Gullon, H.-S. Kim, Y. Y. Tong, V. Montiel, A. Aldaz, A. Wieckowski, *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 1–6.
- [362] S. A. Francis, S. H. Bergens, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 7470–7480.

- [363] T. Osaka, *Electrochemistry at the Nanoscale (Chapter: Electroless Fabrication of Nanostructures)*, (Eds.: P. Schmuki, S. Virtanen), Springer Science+Business Media (New York), **2009**.
- [364] A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y.-L. Hua, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3558–3563.
- [365] M. D. Susman, Y. Feldman, A. Vaskevich, I. Rubinstein, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 2501–2508.
- [366] G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, R. P. V. Duyne, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1947–1952.
- [367] X. Zhang, G. Wang, W. Zhang, N. Hu, H. Wu, B. Fang, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8856–8862.
- [368] M. Kevin, W. L. Ong, G. H. Lee, G. W. Ho, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 235701.
- [369] A. Sarkar, A. Manthiram, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 4725–4732.
- [370] Y. Lai, W. Pan, D. Zhang, J. Zhan, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2134–2137.
- [371] C. Neetzel, F. Muench, A. Schachtsiek, W. Ensinger, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2012**, *37*, 213–218.
- [372] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 454–460.
- [373] M. Oezaslan, F. Hasche, P. Strasser, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 2159–2165.
- [374] H. K. Park, J. K. Yoon, K. Kim, *Langmuir* **2006**, *22*, 1626–1629.
- [375] T. L. Williamson, X. Guo, A. Zukoski, A. Sood, D. J. Diaz, P. W. Bohn, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 20186–20191.
- [376] M.-L. Cheng, J. Yang, *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41*, 167–174.
- [377] S.-J. Huo, X.-K. Xue, Q.-X. Li, S.-F. Xu, W.-B. Cai, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 25721–25728.
- [378] D. S. Hecht, L. Hu, G. Irvin, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1482–1513.
- [379] J. Xu, A. Munari, E. Dalton, A. Mathewson, K. M. Razeeb, *Journal of Applied Physics* **2009**, *106*, 124310.
- [380] A. Murugadoss, A. Chattopadhyay, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015603.
- [381] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 138–141.
- [382] F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, S. Kawata, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 083110.
- [383] F. Muench, M. Rauber, C. Stegmann, S. Lauterbach, U. Kunz, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 415602.
- [384] D. K. Lavalley, J. D. Doi, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 3345–3349.
- [385] B. Kolodziej, *Canadian Journal of Chemistry* **1982**, *61*, 383–387.
- [386] L. C. V. Poucke, *Talanta* **1976**, *23*, 161–162.
- [387] C. Anderegg, *Inorganica Chimica Acta* **1992**, *194*, 31–35.
- [388] C. Lofton, W. Sigmund, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1197–1208.
- [389] X. Lu, J. Chen, S. E. Skrabalak, Y. Xia, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineering Part N* **2007**, *221*, 1–16.
- [390] N. Pradhan, A. Pal, T. Pal, *Langmuir* **2001**, *17*, 1800–1802.
- [391] K. S. Shin, J.-Y. Choi, C. S. Park, H. J. Jang, K. Kim, *Catalysis Letters* **2009**, *133*, 1–7.
- [392] Y. Okinaka, M. Hoshino, *Gold Bulletin* **1998**, *31*, 3–13.
- [393] Z. Hu, T. Ritzdorf, *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154*, D543–D549.
- [394] G. Baltrunas, A. Valiuniene, J. Vienozinskas, E. Gaidamauskas, T. Jankauskas, Z. Margarian, *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, *38*, 1519–1526.
- [395] F. Muench, U. Kunz, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, *Langmuir* **2011**, *27*, 430–435.
- [396] F. Muench, C. Neetzel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 104748.
- [397] A. Alcaraz, M. Ali, W. Ensinger, S. Mafe, F. Münch, S. Nasir, P. Ramirez, *Nanopores for Bioanalytical Applications: Proceedings of the International Conference (Chapter: Biomimetic Nanopores with Amphoteric Amino Acid Groups. Effects of a pH Gradient on the Ionic Conductance and Selectivity)*, (Eds.: J. Edel, T. Albrecht), Royal Society of Chemistry, **2012**.

- [398] O. Pluchery, M. Tadjeddine, J.-P. Flament, A. Tadjeddine, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 3343–3350.
- [399] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1103–1169.
- [400] D. M. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, M. L. Bruening, *Nano Letters* **2006**, 6, 2268–2272.
- [401] D. M. Dotzauer, S. Bhattacharjee, Y. Wen, M. L. Bruening, *Langmuir* **2009**, 25, 1865–1871.
- [402] Y. Yu, K. Kant, J. G. Shapter, J. Addai-Mensah, D. Losic, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 153, 131–136.
- [403] J. Dhar, S. Patil, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2012**, 4, 1803–1812.
- [404] S. S. Kumar, C. S. Kumar, J. Mathiyarasu, K. L. Phani, *Langmuir* **2007**, 23, 3401–3408.
- [405] J. Ge, Q. Zhang, T. Zhang, Y. Yin, *Angewandte Chemie* **2008**, 120, 9056–9060.
- [406] J. Zhou, F. Ren, W. Wub, S. Zhang, X. Xiao, J. Xu, C. Jiang, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 387, 47–55.
- [407] D. Jana, A. Dandapat, G. De, *Langmuir* **2010**, 26, 12177–12184.
- [408] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh, T. Pal, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 4596–4605.
- [409] J. Xiao, L. Qi, *Nanoscale* **2011**, 3, 1383–1396.
- [410] T. H. Ha, H.-J. Koo, B. H. Chung, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 1123–1130.
- [411] D. K. Smith, N. R. Miller, B. A. Korgel, *Langmuir* **2009**, 25, 9518–9524.
- [412] G. H. Kelsall, N. J. Welham, M. A. Diaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 361, 13–24.
- [413] H.-L. Wu, C.-H. Kuo, M. H. Huang, *Langmuir* **2010**, 26, 12307–12313.
- [414] P. C. Angelome, H. H. Mezerji, B. Goris, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, S. Bals, L. M. Liz-Marzan, *Chemistry of Materials* **2012**, 24, 1393–1399.
- [415] J. J. VanDersarl, A. M. Xu, N. A. Melosh, *Nano Letters* **2012**, 12, 3881–3886.
- [416] P. Doppelt, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 178-180, 1785–1809.
- [417] S. Park, B. L. Clark, D. A. Keszler, J. P. Bender, J. F. Wager, T. A. Reynolds, G. S. Herman, *Science* **2002**, 297, 65.
- [418] R. L. Puurunen, *Journal of Applied Physics* **2005**, 97, 121301.
- [419] X. Zhang, H. Chen, H. Zhang, *Chemical Communications* **2007**, 1395–1405.
- [420] F. Muench, A. Fuchs, E. Mankel, M. Rauber, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, W. Ensinger, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 389, 23–30.
- [421] H. Krass, G. Papastavrou, D. G. Kurth, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 196–203.
- [422] Y. Joseph, B. Guse, T. Vossmeier, A. Yasuda, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 12507–12514.
- [423] S. Porel, N. Hebalkar, B. Sreedhar, T. P. Radhakrishnan, *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 2550–2556.
- [424] I. Lopez-Salido, D. C. Lim, Y. D. Kim, *Surface Science* **2005**, 588, 6–18.
- [425] S. V. Vasilyeva, M. A. Vorotyntsev, I. Bezverkhy, E. Lesniewska, O. Heintz, R. Chassagnon, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 19878–19885.
- [426] D. Zerulla, I. Uhlig, R. Szargan, T. Chasse, *Surface Science* **1998**, 402-404, 604–608.
- [427] J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabinyc, K. E. Paul, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 2597–2609.
- [428] Y. Joseph, B. Guse, G. Nelles, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 1670–1676.
- [429] Y. Joseph, I. Besnard, M. Rosenberger, B. Guse, H.-G. Nothofer, J. M. Wessels, U. Wild, A. Knop-Gericke, D. Su, R. Schlögl, A. Yasuda, T. Vossmeier, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 7406–7413.
- [430] J. L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado, M. J. Yacaman, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 6042–6052.
- [431] O. Cavalleri, L. Oliveri, A. Dacca, R. Parodi, R. Rolandi, *Applied Surface Science* **2001**, 175-176, 357–362.
- [432] A. Ulman, *Chemical Reviews* **1996**, 96, 1533–1554.
- [433] H. Yan, G. Shi, *Nanotechnology* **2006**, 17, 13–18.

-
- [434] G. Schmid, U. Simon, *Chemical Communications* **2005**, 697–710.
- [435] R. Umeda, H. Awaji, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3240–3241.
- [436] Y. Fang, J. D. Berrigan, Y. Cai, S. R. Marder, K. H. Sandhage, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1305–1312.
- [437] C. Du, M. Chen, W. Wang, G. Yin, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2011**, *3*, 105–109.
- [438] K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee, Y.-E. Sung, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 1869–1877.
- [439] Q. He, W. Song, H. Möhwald, J. Li, *Langmuir* **2008**, *24*, 5508–5513.
- [440] M. Rauber, PhD thesis, TU Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften (Titel: Controlled Synthesis of Nanowire Assemblies by Ion-Track Template Electrodeposition), **2012**.
- [441] C. J. Roy, N. Chorine, B. G. D. Geest, S. D. Smedt, A. M. Jonas, S. Demoustier-Champagne, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 1562–1567.
- [442] I. T. Jeon, M. K. Cho, J. W. Cho, B. H. An, J. H. Wu, R. Kringel, D. S. Choi, Y. K. Kim, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 12089–12095.
- [443] V. M. Cepak, J. C. Hulteen, G. Che, K. B. Jirage, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, H. Yoneyama, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1065–1067.
- [444] V. M. Cepak, J. C. Hulteen, G. Che, K. B. Jirage, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Journal of Materials Research* **1998**, *13*, 3070–3080.
- [445] H. Sun, G. Sun, S. Wang, J. Liu, X. Zhao, G. Wang, H. Xu, S. Hou, Q. Xin, *Journal of Membrane Science* **2005**, *259*, 27–33.
- [446] L. Wang, S. Bao, J. Yi, F. He, Z. Mi, *Applied Catalysis B* **2008**, *79*, 157–162.
- [447] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 3504–3537.
- [448] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 9083–9086.
- [449] C. Basheer, S. Swaminathan, H. K. Lee, S. Valiyaveetil, *Chemical Communications* **2005**, 409–410.
- [450] P. W. Miller, N. J. Long, A. J. de Mello, R. Vilar, H. Audrain, D. Bender, J. Passchier, A. Gee, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 2875–2878.